

Title	市街地土壌汚染によるヒト健康リスク評価のための技術的枠組みの構築( Dissertation_全文 )
Author(s)	坂内, 修
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2005-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k11555">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k11555</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

市街地土壤汚染によるヒト健康リスク評価のための

技術的枠組みの構築

2005 年

坂内 修

市街地土壤汚染によるヒト健康リスク評価のための  
技術的枠組みの構築

2005 年

坂内 修

## 市街地土壌汚染によるヒト健康リスク評価のための技術的枠組みの構築

第一章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 本研究の目的	2
1.3 重金属の分類	3
1.4 本論文の構成	5
第二章 土壌の直接摂取によるヒト健康リスク管理の枠組み	7
2.1 背景および目的	7
2.2 土壌管理の枠組み	7
2.2.1 土壌の概念と機能	7
2.2.2 土壌環境管理の枠組み	8
2.2.3 土壌環境管理の枠組みと法規制	9
2.3 土壌汚染対策法	10
2.3.1 成立の背景	10
2.3.2 土壌汚染の現況	11
2.3.3 土壌汚染対策法の概要	13
2.3.4 土壌汚染の概況調査	14
2.4 環境リスク評価における課題	17
2.4.1 自然的原因による汚染と人為的汚染	17
2.4.2 土壌汚染調査における試料採取	17
2.4.3 土壌からの曝露シナリオ	17
2.5 まとめ	18
第三章 市街地土壌汚染の現状	20
3.1 本章の目的	20
3.2 調査対象	20
3.2.1 日本国内における広域フィールド調査	20
3.2.2 土壌採取地点の選定	22
3.2.3 五地点混合方式	23
3.2.4 二層分割法	23
3.3 調査方法	23
3.3.1 土壌の前処理	23
3.3.2 1N 塩酸抽出法	24
3.3.3 0.1N 塩酸抽出法	25



3.3.4	硝酸抽出法	26
3.3.5	ICP/MS による測定	26
3.3.6	土壌中有機炭素の測定	28
3.3.7	蛍光 X 線分析法による測定	29
3.4	調査結果	29
3.4.1	表層土壌中濃度分布	29
3.4.2	抽出方法の違いによる影響	30
3.4.3	上下層の違いによる影響	34
3.4.4	鉛同位対比の測定結果	41
3.4.5	土壌構成元素の測定結果	42
3.5	事業所等からの重金属類の排出	46
3.5.1	曝露・リスク評価大気拡散モデル	46
3.5.2	モデルの構造	47
3.5.3	気象条件	47
3.5.4	PRTR データ	48
3.5.5	パラメータの設定	49
3.5.6	大気中濃度推定結果	50
3.5.7	沈着量推定結果	54
3.6	考察	60
3.7	まとめ	63
第四章	土壌汚染調査地点の最適配置	66
4.1	本章の目的	66
4.2	土壌・地下水汚染のモニタリングとサンプリング計画	66
4.2.1	従来の研究	66
4.2.2	事前情報と多段階サンプリング	67
4.3	土壌・地下水汚染と地球統計学	68
4.3.1	地球統計学と確率論的手法	68
4.3.2	多変量正規分布	69
4.3.3	最尤推定法	71
4.3.4	条件付き確率分布	73
4.4	最適配置の評価関数と探索手法	74
4.4.1	最適配置の評価関数	74
4.3.2	最適配置の探索方法	76
4.5	あいまいな事前情報の評価と適用	77
4.5.1	対象領域及びあいまいな事前情報	77

4.5.2	模擬真の場に関するパラメータ	79
4.5.3	探索結果	80
4.6	実地の土壌汚染調査への適用	84
4.6.1	対象領域及び実測データ	84
4.6.2	追加サンプリング	84
4.5.3	探索結果	85
4.7	考察	88
4.8	まとめ	90
第五章 土壌粒子の直接摂取による曝露量評価		93
5.1	本章の目的	93
5.2	土壌粒子の直接摂取による曝露経路	93
5.2.1	土壌の曝露経路	93
5.2.2	土壌粒子の摂食量	94
5.2.3	摂食による消化器系での吸収	100
5.3	土壌粒子の粒径分布	101
5.3.1	表層土壌の粒径分布	101
5.3.2	粒径別重金属濃度	102
5.3.3	手に付着する土壌粒子の粒径分布	103
5.4	土壌の摂食を模擬した抽出・測定手法	105
5.4.1	土壌の経口摂取による Bioavailability 試験	105
5.4.2	生理学に基づいた抽出方法	106
5.5	測定結果	107
5.5.1	PBET 法による土壌中濃度分布	107
5.5.2	PBET 法と 1N 塩酸抽出法の比較	109
5.5.3	PBET 法と硝酸抽出法の比較	112
5.6	考察	114
5.7	まとめ	115
第六章 市街地土壌汚染によるヒト健康リスクの評価		119
6.1	本章の目的	119
6.2	重金属類の性質	119
6.2.1	重金属類の特性	119
6.2.2	重金属類の毒性	119
6.3	重金属類の直接摂取によるリスク評価	122
6.3.1	土壌含有量基準と TDI（一日許容摂取量）	122

6.3.2	土壤汚染対策法の曝露アセスメント	123
6.3.3	経口摂取毒性データによる許容土壌含有量基準	125
6.3.4	作業環境毒性データによる許容土壌含有量基準	126
6.3.5	本研究で設定する許容土壌含有量基準	128
6.4	直接摂取によるリスクの解析	129
6.4.1	リスク評価指標の設定	129
6.4.2	土壌の直接摂取による各重金属のリスク評価	131
6.4.3	土壌の直接摂取による重金属類のリスク評価	134
6.5	考察	136
6.6	まとめ	138
第七章 結論		140
7.1	結論	140
7.2	今後の課題	144

謝辞

## 第一章 序論

### 1.1 研究の背景

地球上には多くの資源が存在している。これは技術の進歩によって人類が多くの資源を利用するようになって初めて認識することができた事実である。かつて利用できなかった生物資源、石油資源、鉱物資源などの資源を利用することで人類は大量生産・大量消費の時代を迎えることができた。大量生産・大量消費はより多くの人々が生活することを可能にし、人類の爆発的な増加を支えてきた。そして同時に地球環境へ大きな負荷を与えることになった。生物資源は生物自体と生命を起源とする資源であり、森林伐採や特定の生物種の乱獲など過剰に利用することで生命の循環を崩壊させる。石油資源や鉱物資源は地球上に高濃度に偏在する地域から採油、採掘されてきたが短期間で再生産される資源ではない。これらの地球資源の限界の到来という脅威に直面して、世界人口を支えていくためには限りある資源を循環させる社会が求められている。

循環型社会の推進という場合に、循環の対象は製造・消費される一般的な工業製品を指す。これらの工業製品は天然資源から製造され一般の消費者によって消費され、廃棄という過程へと移動していくので再利用・再資源化することで循環させることができるというイメージを描きやすい。しかしこれら資源として捉えられている製品や物質の循環だけでなく、限りある有限な資源として再利用を行い「循環」させる必要のあるものとして土地が挙げられる。土地は限られた資源であり人類の生存を支持する必須の基盤である。高度に都市化した日本では市街地を人々に安全な状態で再利用することが都市の持続可能な発展に不可欠な課題である。

日本国内で高度経済成長期に多くの市街地が工場・事業所等として利用されてきた。これらの土地は企業等の私有地であるため土壤汚染調査が遅れており、周辺の地下水汚染を契機に土壤汚染が発覚するという例が多かった。しかしバブル崩壊後の増加する土地取引を契機とする調査によって土壤汚染が顕在化する例が増えてきた。これまで土地取引では立地、面積などが土地の価値を決める尺度であったが、土地の使用履歴や土壤汚染などの質的な情報が重要になってきたのである。このような土地の再開発・再利用を目的とした土壤汚染の調査・対策の枠組みが早急に望まれる。

上記の流れを受けて平成14年に土壤汚染対策法が成立し、同年5月に公布、平成15年5月に施行された。土壤汚染対策法では土壤汚染による人の健康に係わる被害を防止することを目的としており、土壤から人への健康被害の恐れのある曝露経路として地下水を経由した間接摂取の他に、土壤を直接摂取する曝露経路についても基準を定めている。重金属類はダイオキシン類と同じく、土壤表層に高濃度に蓄積する傾向が見られる。このため重金属類についてその土地を利用する人による直接摂取に起因する健康リスクを土壤含有量基準で評価している[1-1]。

市街地の重金属で汚染された土壤を直接摂取することによる健康リスクの評価に関する研究は始まったばかりであり、日本国内の事例研究はほとんどないというのが現状である。土壤の直接摂取という人への曝露経路は土から離れて生活している都市の人々にとってイメージしにくいという問題もある。しかし土壤に直

接触れる機会の多い集団として幼児・子供らがあり、彼らによる土壌の直接摂取がもたらす健康リスクを評価することは重要である。土地の汚染調査および修復・処理方法は土壌がどの程度汚染されているか、その土地を今後どのように利用していくかによって異なる。土壌汚染の最も厳しい判定基準は公園や学校など子供が利用する土地として安全であるか否かに照らして判定するべきである。子供たちの利用を考慮に入れた土壌の直接摂取によるリスクを正確に評価するための調査・測定手法を確立し、健康リスク評価の枠組みを構築することが市街地土壌汚染問題を解決するために求められる。今後増加すると予想される市街地の土地取引、再開発・再利用において土壌汚染による人への健康リスクの評価を効率的に行うことで土地という限られた資源を有効に再利用することが可能になると考えられる。

## 1.2 本研究の目的

上記の背景の下に本研究では以下の目的を設定した。

### 1 日本国内における土壌中重金属類の広域調査

土壌汚染調査は従来から汚染の可能性の高い地域を対象として行われてきた。重金属類は自然界に元々存在しており、非汚染地域にバックグラウンドとしてどの程度存在しているかを調査する。また、大気経由の広範囲の汚染の影響を把握する。

### 2 土壌汚染調査、測定方法の改善

土壌汚染調査地点の選定において領域内のサンプリング地点の地点代表性および効率的なサンプリング地点決定手法の改善を試みる。重金属類で汚染された土壌粒子を直接摂取することにより体内に摂取された重金属類の吸収過程を模擬した抽出方法の有効性を検証する。

### 3 土壌の直接摂取による健康リスクの評価

土壌汚染対策法に挙げられた重金属類および健康影響が懸念される重金属類について、市街地の土壌汚染調査結果をもとに、土壌摂取量、体内での吸収割合および各重金属の毒性を整理し、重金属類で汚染された土壌の直接摂取による健康リスクを評価する。どの重金属類によるリスクが大きいかを同定し、今後の土壌汚染によるリスク管理のあり方を提言する。

これらの目的により市街地土壌汚染によるヒト健康リスク評価における重要な知見が得られる。そして市街地土壌汚染によるヒト健康リスク評価のための技術的枠組みを構築することを本研究の最終的な目的とする。

## 1.3 重金属の分類

重金属とは、物理化学的には密度が  $4\text{g/cm}^3$  以上であり、主として周期律表で遷移元素に属する金属（とそれらのイオン）を指す[1-2]。地質学的には地殻表面および土壌の元素組成に含まれているものを指す。工学的には金属資源として採掘され利用され廃棄あるいは再利用されるもののうち軽金属を除いたものを指す。医学の面から見ると人の健康や生体の機能に影響を与えるものを指す。このように重金属の定義は学問分野

によって異なること、本研究では土壤汚染と土壤の直接摂取による健康リスクを扱い、これらの分野をまたがる領域において研究を展開することから重金属類の定義を分類しておく必要がある。

地質学的な定義に基づく重金属類は土壤に含まれる微量元素である。土壤の元素組成は地殻表面の岩石の元素組成と生物の主要な元素組成によって影響を受ける。表 1-1 に地殻と土壤の元素組成を示す[1-3]。土壤は大部分がそのもととなった地殻表面の岩石に由来しているので、土壤の元素組成は地殻の元素組成にかなり似ている。生物に由来する元素で地殻と比較して土壤に多量に含まれるのは窒素（地殻と比較して土壤で 80 倍）、炭素（地殻と比較して土壤で 42 倍）、硫黄（地殻と比較して土壤で 3 倍）などである。砒素、セレン、アンチモンなどは半金属元素であるが地質学的には重金属類に含まれることが多い。

表1-1 地殻と土壤の元素組成[mg/kgDW] 文献[1-3]

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8		1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0	
1	H - -																He - -	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	20	2.6											10	480	25	474000	950	-
	25	1.17											20	20000	2000	490000	200	-
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	23000	23000											82000	277000	1000	260	130	1.2
	5000	5000											71000	330000	800	700	100	-
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	21000	41000	16	5600	160	100?	950	41000	20	80?	50	75	18	1.8	1.5	0.05	0.37	-
	14000	15000	7	5000	90	25.7	432	40000	8	18.6	19	59.9	20	1	6.82	0.47	10	-
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	90	370	30	190	20	1.5	-	-	-	-	0.07	0.11	0.049	2.2	0.2	-	0.14	-
	150	250	40	400	10	1.2	-	-	-	-	0.075	0.295	0.037	4	0.37	0.041	5	-
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	3	500		5.3	2	1	-	-	-	-	-	0.05	0.6	14	0.0448	-	-	-
	4	500		6	2	1.5	-	-	-	-	-	0.06	0.31	17.2	0.34	-	-	-
7	Fr	Ra	A															
	-	-																
	-	-																

文献[1-3]pp. 4-5をもとに0.01mg/kgDW以下を省略

上段：地殻の元素組成

下段：土壤の元素組成

工学的な定義に基づく重金属類は、人間が金属資源として採掘・精錬して使用する金属類のうち軽金属を除いたものである。有害性のある多種多様な化学物質について、日本国内における工場・事業所などの発生源からどのくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータは、PRTR（Pollutant Release and Transfer register：環境汚染物質排出移動登録）制度に基づいて収集・公表されている[1-4]。PRTR 制度の対象となる第 1 種指定化学物質は 354 物質存在し、そのうち 19 物質が重金属類である。表 1-2 に第一種指定化学物質のうち重金属類を示す[1-5]。有害性のクラスは数字が小さいほど有害性が高いことを示す。数字が記載されていないものはデータがないことを示す。環境検出はモニタリング（化学物質環境調査、全国公共用水域監視等）の結果、複数検出を「YY」、1箇所検出を「Y」、記載されていないものはデータがないことを示す。

表1-2 第一種指定化学物質総括表 文献[1-5] .

種別	政令番号	CAS番号	物質名	クラス								環境検出
				発ガン	変異原	経口	吸入	作業環境	生殖	感受性	生態	
1種	1	-	亜鉛の水溶性化合物					3			1	
1種	25	-	アンチモン及びその化合物	2		2		2				YY
特定1種	60	-	カドミウム及びその化合物	1		2	1	1				YY
1種	64	-	銅及びその水溶性化合物					1			1	
1種	68	-	クロム及び3価クロム化合物			3		3		1	1	YY
特定1種	69	-	6価クロム化合物	1	1	3		1		1	1	YY
1種	99	1314-62-1	五酸化バナジウム					2				
1種	100	-	コバルト及びその化合物	2				2		1		
1種	175	-	水銀及びその化合物	2		1	1	1			1	YY
1種	176	-	有機スズ化合物			2		2			1	
1種	178	-	セレン及びその化合物	2		2		2				YY
1種	207	-	銅水溶性塩（銅塩を除く。）								1	
1種	230	-	鉛及びその化合物	2		2		2			1	YY
1種	231	7440-02-0	ニッケル	2		3		3		1		
特定1種	232	-	ニッケル化合物	1	1			1			1	YY
1種	243	-	バリウム及びその水溶性化合物			4		3				
特定1種	252	-	砒素及びその無機化合物	1		2		1			1	YY
1種	311	-	マンガン及びその化合物			4	1	2				YY
1種	348	-	モリブデン及びその化合物			3						YY

PRTR 制度では、人の健康及び生態系に阻害を及ぼすものであり、物理化学的性状、その製造・輸入・使用状況からみて広範な地域の環境中に存在するものを指定化学物質としている。よってここで定義される重金属類は工学的、医学的な面を両方含んでいる。

PRTR 制度は「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」に基づくものであるが、法的強制力はない。一方、環境を構成する大気・水・土壌を対象とした法規制が存在する。これらの法律で規制の対象となっている重金属類を表 1-3 にまとめる。

表1-3 法規制対象の重金属類

	環境基準			大気汚染防止法		水質汚濁防止法	土壌汚染対策法		農用地の土壌の汚染防止等に関する法律
	大気	水質	土壌	優先物質	有害物質		間接摂取	直接摂取	
Ti					○				
V					○				
Cr (VI)		○	○	○3		○	○	○	
Mn				○					
Ni				○		○			
Cu			○			○1			○
Zn					○				
As		○	○	○		○	○	○	○
Se		○	○		○	○	○	○	
Mo						○			
Pd					○				
Cd		○	○			○	○	○	○
Sn					○				
Sb					○	○			
Ba					○				
Ce					○				
Hg		○2	○2	○		○2	○	○	
Tl					○				
Pb		○	○			○	○	○	
重金属類	0	7	8	5	9	11	6	6	3
項目総数	4	38	27	22	212	48	25	9	3

1 有機銅

2 アルキル水銀を別に指定

3 総クロム

以上のことから、本研究では重金属類を以下のように分類する。

「含有量基準の設定された重金属類」とはクロム、砒素、セレン、カドミウム、水銀、鉛の6種類を指す。

「土壌汚染による健康リスクのある重金属類」とは、第一種指定化学物質のうちバナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ、アンチモン、水銀、鉛の14種類を指す。第一種指定化学物質としてあげられたモリブデン、バリウム、銀については土壌汚染調査の対象とはしなかったためリスク評価の対象とはしない。

「土壌中の金属元素」とは、上記14種にナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、スカンジウム、鉄、イットリウム、ジルコニウム、セシウムの9種類を加えた23種類を指す。この分類には一部の軽金属が含まれるため「重金属類」ではなく「金属元素」と称する。

#### 1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示し、簡潔に内容を紹介する。

第一章では地圏環境管理における本研究の位置づけを明らかにし、本研究の目的を設定する。

第二章では土壌環境管理の従来の枠組みをもとに、現在行われている土壌の直接摂取によるヒト健康リスク評価の枠組みに潜在する問題点を明らかにし、解決すべき課題を設定する。

第三章では日本国内の一般市街地の土壌汚染概況を広域調査し、土壌重金属汚染の現状を把握するとともに大気経由の人為的な汚染の影響を評価する。

第四章では土壌汚染概況調査における試料採取地点の合理的配置手法を構築する。

第五章ではヒトによる土壌の直接摂取のシナリオを考慮した分析前処理法、土壌抽出法の有効性を検討す



る。

第六章では土壌の直接摂取による健康リスクを評価する。

第七章では本研究で得られた結論をまとめる。

#### 参考文献

- [1-1] 環境省, 土壌汚染対策法, 2003
- [1-2] 平田健正監修, 土壌汚染と対応の実務, オーム社, 2001
- [1-3] 浅見輝男, 日本土壌の有害金属汚染, アグネ技術センター, 2001
- [1-4] 化学物質審議会, 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律に基づく第一種指定化学物質及び第二種指定化学物質の指定について(答申), 2000
- [1-5] 環境省, 第一種指定化学物質総括表,  
URL ([http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/target\\_chemi/01.html](http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/target_chemi/01.html))

## 第二章 土壌の直接摂取によるヒト健康リスク管理の枠組み

### 2.1 背景および目的

土壌汚染の対策に関する法律として土壌汚染対策法がある。土壌汚染対策法では土壌汚染による健康リスクを評価し、管理を図るべき土地の基準（指定基準）を設定している。この中で土壌の直接摂取によるヒト健康リスクの評価はダイオキシン類対策特別措置法に次いで法規制に取り入れられた概念である。このような新しい曝露経路の定性的・定量的評価手法は必ずしも確立しておらず、評価方法や枠組みそのものが不確定であり、従って評価結果には大きな不確実性が含まれている。本章ではまず市街地土壌汚染の特質、現在までの状況を整理し、どのような課題があるかを概説する。次に土壌汚染対策法による健康リスクの評価の基本的考え方および個別の有害物質の評価手法を整理する。そして有害物質による健康リスクを評価する枠組みを構築するために解決すべき問題点を明確にすることを本章の目的とする。

### 2.2 土壌管理の枠組み [2-1]

#### 2.2.1 土壌の概念と機能

土壌は地殻の表層部分にあり、水や大気などとともに環境の基本的な構成要素である。土壌は人を含む多くの生物の生存の基盤として物質の循環や生態系の維持に必須の役割を担っている。環境の構成要素として土壌が担っている機能は土壌環境機能と呼ばれ、次のように整理される。

- ①食糧、木材などの生産機能
- ②水質浄化、地下水の涵養機能
- ③土壌微生物培養機能
- ④自然生態系、景観の維持保全機能
- ⑤施設、建造物等の担体、支持機能
- ⑥その他の機能（大気・臭気浄化、温度調節、振動緩和等）

人間による土壌環境機能の阻害は農耕による直接的な作用や涵養量を上回る地下水の汲み上げによって発生する地盤沈下や地下水位の低下、沿岸地域でしばしば問題となる地下水の塩害等がある。また、自然災害として風食や水食による土壌の浸食、流亡、地滑りや山崩れ等の土砂災害、砂漠化や塩害による土地の荒廃を挙げることができる。これらの障害事例は日本でも認められるが土壌に係わる環境問題として大きな社会的関心が払われているのは土壌汚染問題である。

廃棄物処分等の形態で有害物質が土壌に負荷され、直接的に土壌が汚染される場合の他、大気汚染や水質汚染の結果として間接的に汚染される場合など、土壌が汚染物質の最終的な受け皿としての機能を有している。また、土壌圏は食物連鎖を介する有害物質の陸域生態系内移動、蓄積の実質的な出発点となる。有害物質の土壌への蓄積は農作物、植物の生産機能の低下や地下水汚染をもたらし、高濃度の場合は人への土壌の直接摂取による影響も懸念される。このような汚染物質による土壌環境機能の障害が市街地土壌で問題とな

っており、リスク管理の評価対象として挙げられる。

## 2.2.2 土壤環境管理の枠組み

人の生命や健康に激しい悪影響をもたらした公害型の環境汚染を克服し、将来問題になると思われる環境汚染を予測し、予防的に対策を講じる必要性が認識されるにつれてリスク概念に基づいた環境汚染対策が指向されるようになってきた。

リスクに基づいた環境対策は、化学物質を対象とした分野において先行している。図 2-1 は化学物質による人の健康リスクを管理するための枠組みになぞらえて作成した土壤環境機能管理の枠組みの一例である。評価対象を土壤環境機能の阻害とし、土壤圏に対する負荷やストレスにより誘発される機能阻害の回避、軽減、回復を管理の目標に設定している。

基礎研究は科学の領域で行われる基礎的な調査、研究である。基礎実験により特定物質の負荷や人間の諸活動によるストレスがどの土壤環境機能を、どのような機構を経て阻害するかを把握し、実環境で注目すべき負荷やストレス、阻害を受ける可能性がある土壤環境機能を特定する。

機能阻害アセスメントでは、管理の対象に設定すべき土壤環境機能を特定し、その機能が受ける阻害の大きさを評価するとともにその重要性を把握するプロセスである。まず、基礎研究の成果を参照し、土壤環境に課せられる負荷の種類と大きさを推定し、当該負荷により阻害される土壤環境機能を特定し、定量的な評価が必要であるかを判定する。また基礎実験や野外調査の成果に照らして、与えられる負荷と誘発される機能阻害の程度との間に成立する負荷、機能阻害の量的関係を把握する。この関係は人の健康リスクを評価する場合の「用量－反応関係」に相当する。

機能マネジメントでは、経済・社会的、行政・政治的な諸条件を考慮し、機能阻害アセスメントにより有意な阻害の存在が予想される機能に対する対策の必要性を判断、実施し、効果を確認するプロセスである。主観的な政策判断が不可欠なプロセスであり、判断の合理性を担保するための仕組みをあらかじめ準備する必要がある。

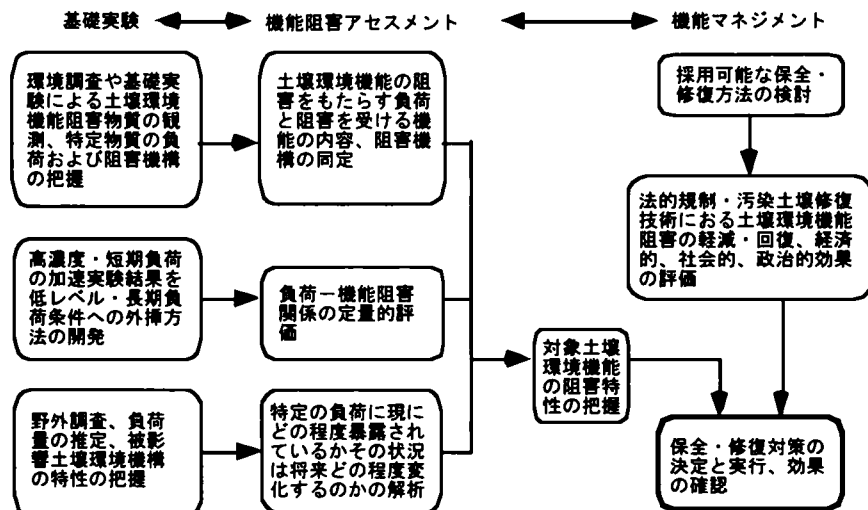


図2-1 土壌環境機能管理の枠組み 文献[2-1]

### 2.2.3 土壌環境管理の枠組みと法規制

本研究では土壌環境機能の障害として汚染物質による土壌汚染を評価対象とする。土壌汚染は次のような特徴が挙げられる。

土壌は水や大気と比べ移動性が低く、土壌中の物質も拡散・希釈されにくいことから、いったん汚染されると、長期にわたり汚染状態が存続し、人の健康や生活環境に影響を及ぼし続ける蓄積性の汚染であり、その範囲は局所的である。

土壌汚染による人の健康影響または生活環境への影響は、汚染土壌の直接摂取等の直接的な経路と地下水・農作物等の他の媒体の汚染を通じた間接的な経路によるものがあり、その影響の発現は水や大気と比べて多様である。

土壌及び土地は所有権等の私権の対象となっているという点で水や大気といった他の環境媒体とは異なっている[2-2]。

土壌汚染では水域や大気の汚染と比較すると影響を受ける領域が限定され、かつその原因が特定される事例が少なくない。汚染と汚染原因との因果関係が比較的明確であるため、責任の所在を明確にすることが比較的容易であり、汚染対策を講じやすいという特色がある。したがって日本における土壌汚染対策は土壌を直接の対象として汚染を確認し、汚染を修復することに重点が置かれている。

1970年には「土壌の汚染」が典型的公害の一つに加えられたが、土壌環境基準が定められたのが1991年で、地下水環境基準が定められたのは1997年である。この間、土壌圏の汚染防止に関して種々の法律などが整備されてきた。土壌・地下水汚染防止に関する現行法体系の概要を図2-2に示す[2-3]。2.2.1で述べたように土壌汚染は大気汚染や水質汚染、廃棄物の処理・処分のほか、種々の活動の結果として顕在化することから種々の法規制が関連している。このほか、多くの自治体において土壌汚染に対処するための条例などが準備されている。

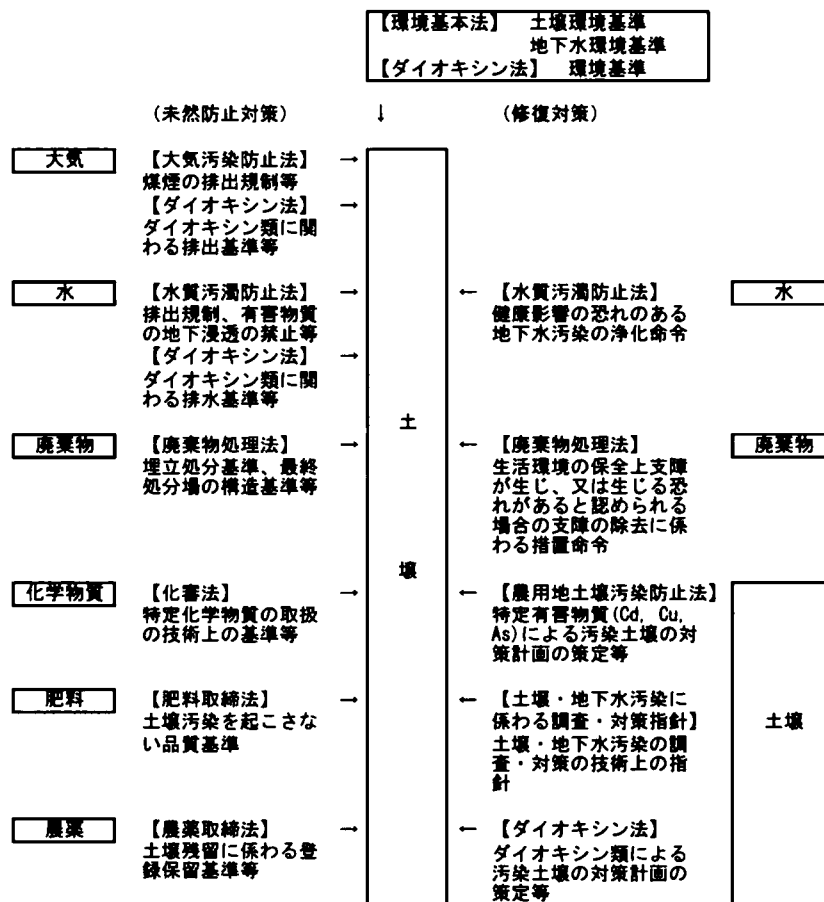


図2-2 土壤・地下水汚染防止に関する法体系 文献[2-3]

## 2.3 土壤汚染対策法

### 2.3.1 成立の背景

土壤汚染対策法成立以前では、土壤汚染対策に関する取り組みは、土壤環境基準の設定及び土壤環境基準の達成・維持に向けた事業者等による自主的な取り組みの促進等を中心に進められた。こうした土壤汚染対策に関して次のような課題が指摘されてきた。①汚染された土壤が直接摂取される場合の人の健康への影響が考慮されておらず、汚染土壤の直接摂取による健康リスクが適切に管理されていない。②地下水汚染を未然に防止するという観点からも土壤汚染対策を講ずる必要があるが、事業者等による自主的な汚染修復に主眼があり、汚染予防を視野に入れた法制度になっていないことから、土壤汚染の状況の的確な把握や円滑な措置が実施されていない。

土壤汚染は局所的に発生すること、外観からは発見が困難であることなどから以前は判明することが少なく、希に判明したとしても公表されることは皆無に近かった。近年、自主的に汚染調査を行う事業者の増加、工場跡地の売却や用途変更、再開発等の際に調査を行う商慣行や条例等による指導の広がりなどによって土壤汚染が判明する事例が増えてきた。このような土壤汚染事例の増加に伴い、土壤汚染に対する社会的関心

が高まり、対策のルール化の必要性が広く認識されるようになり、土壤汚染対策の法制化を求める社会的な要請が強まってきた。このような社会的要請を踏まえ、環境省（旧環境庁）では 1991 年 9 月に報告書「土壤環境保全対策の制度の在り方について（中間取りまとめ）」[2-4]が取りまとめられた。これを受け、1992 年 1 月に中央環境審議会から「今後の土壤環境保全対策の在り方について（答申）」[2-5]の答申がなされた。この中で土壤環境保全対策のための課題として、汚染された土壤が直接摂取される場合の人の健康への影響が考慮されておらず、汚染土壤の直接摂取に係わる環境リスクが適切に管理されていないことが挙げられている。土壤汚染に起因する環境リスクの曝露経路を図 2-3 に示す。図中の太線に示す直接曝露の経路が新たな環境リスクとして認識されるようになった。

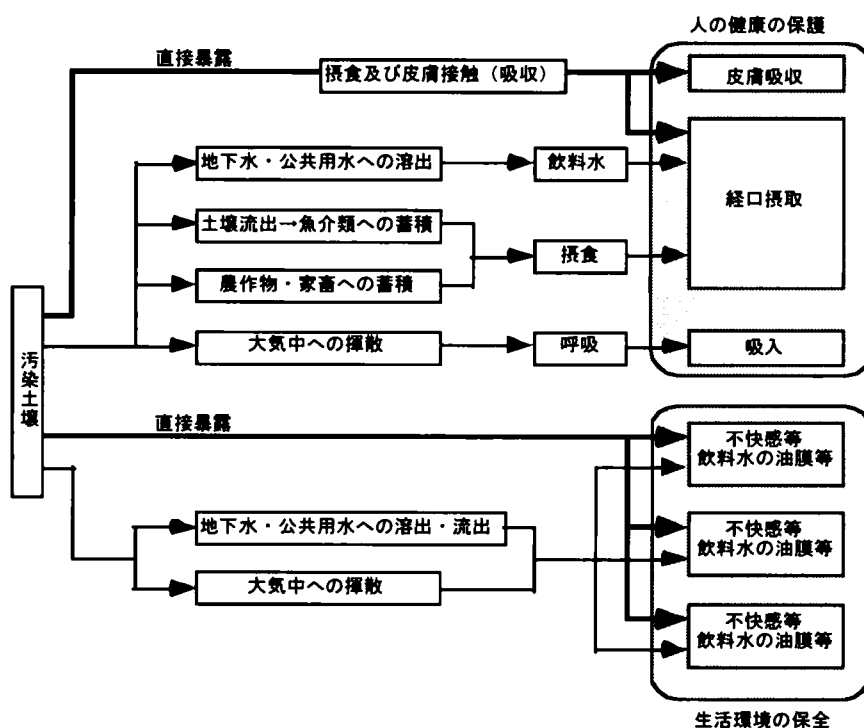


図2-3 土壤汚染による環境リスクの概念図 文献[2-5]

### 2.3.2 土壤汚染の現況

工場跡地等における土壤汚染対策の判明事例数については、環境省が実施している土壤汚染調査・対策事例の実態調査[2-6]にまとめられている。図 2-4 に年度別の土壤汚染判明事例数を示す。1974 年以前から 2001 年度末までの間に都道府県等が把握した事例のうち、土壤環境基準の溶出基準項目に適合していないことが判明した事例は調査事例 1410 件（累計）のうち 805 件（累計）に上っている。2001 年に判明した事例数だけで 211 件となっており、高い水準で推移している。

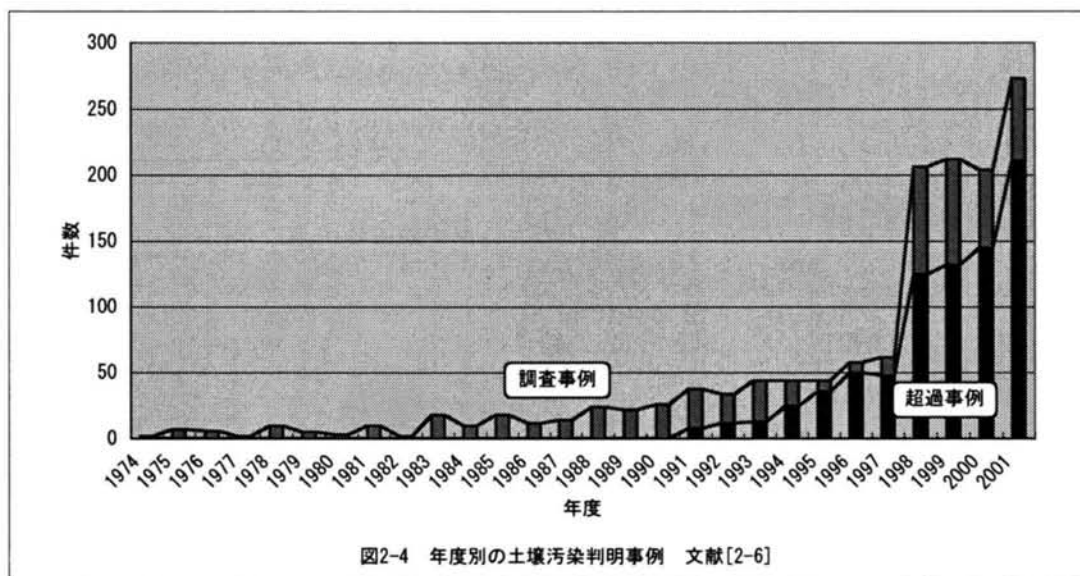
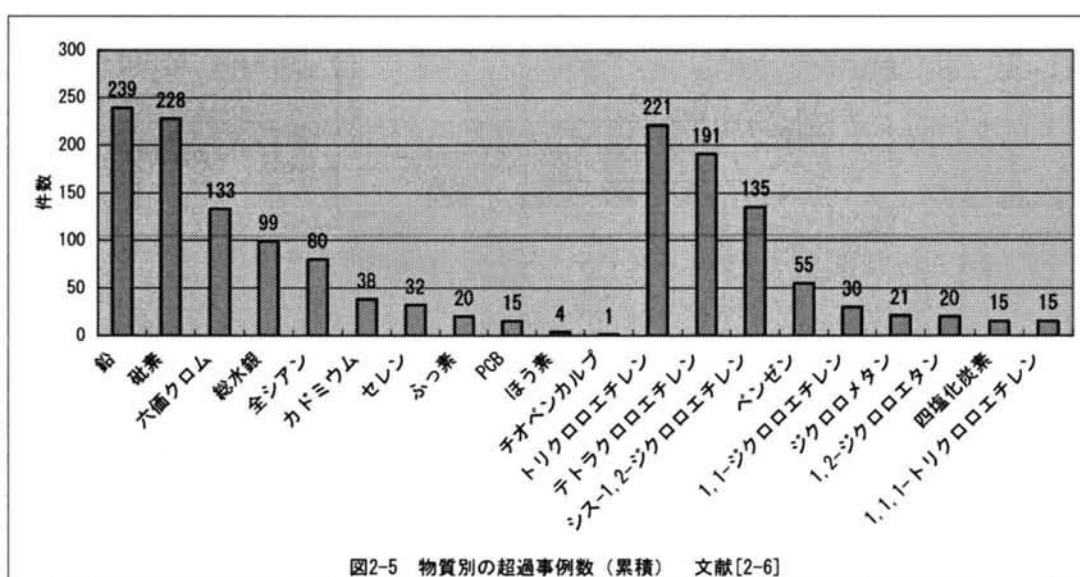


図 2-5 に物質別の超過事例数（累計）を示す。重金属等では鉛が 239 件、砒素が 228 件、VOC ではトリクロロエチレンが 221 件、テトラクロロエチレンが 191 件、テトラクロロエチレンの分解物のシス-1, 2-ジクロロエチレンが 135 件となっている。



このように土壤汚染が顕在化している主な背景としては、①工場跡地等の再開発・売却等に伴い、その対象となる土地の土壤の調査が実施される事例が増加していること、②事業者の環境管理等の一環として、所有する土地の土壤について自主的な調査を行う事例が増加していること、③都道府県等による地下水のモニタリングの拡充に伴い、地下水汚染の発見を契機とした汚染源の究明調査により土壤汚染が判明する事例が増加していること等が挙げられる。

### 2.3.3 土壤汚染対策法の概要

土壤汚染対策法では土壤汚染の状況の把握、土壤汚染による人の健康被害の防止に関する措置等の土壤汚染対策の実施を図ることにより、国民の健康を保護することを目的としている。土壤汚染の未然防止については水質汚濁防止法、廃棄物の処理および清掃に関する法律等により必要な規制がなされていることから法の対象とはしておらず、すでに発生した土壤汚染について、その状況の把握、汚染の除去等の措置という事後的な対策を講ずることになる。

法の対象となる物質（特定有害物質）は土壤に含まれることに起因して健康被害を生ずる恐れのある物質である。汚染土壤を直接摂取（摂食または皮膚接触）することによる健康被害の恐れが認められる物質として重金属を中心とする9物質が指定されている。

土壤汚染概況調査は特定有害物質を製造、使用又は処理する施設が廃止された場合、土壤汚染による健康被害が生じる可能性がある場合の様に土壤汚染の可能性の高い土地について実施する。調査の結果指定基準を超過する土壤汚染が判明した土地は指定区域として公表される。

汚染土壤を人が摂取する可能性がある状態になっている指定区域の土地では、汚染原因者は人が汚染土壤を摂取しないようにするための措置（汚染の除去等の措置）を講じなければならない。また、指定区域の土地を改変する場合、土壤汚染を拡大させることがないように土地の形質の変更を制限している。

図 2-6 に土壤汚染対策法の概要を示す[2-7]。また、第 2 種特定有害物質の含有量基準および溶出量基準を表 2-1 にまとめる[2-8][2-9]。



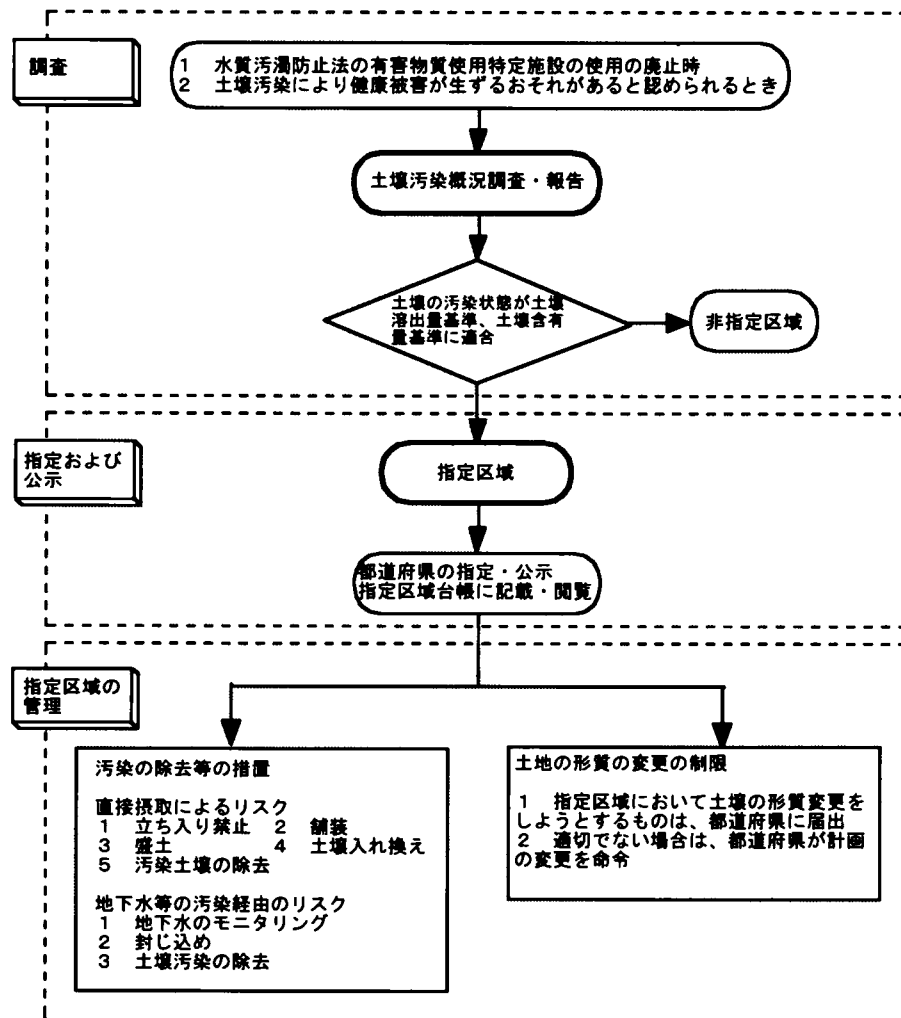


図2-6 土壤汚染対策法の概要 文献[2-7]

表2-1 第2種特定有害物質の基準 文献[2-8][2-9]

単位	土壤含有量調査（平成15年環境省告示第19号） ＜直接摂取によるリスク＞ 土壤含有量基準	土壤溶出量調査（平成15年環境省告示第18号） ＜地下水等の摂取によるリスク＞ 土壤溶出量基準
	mg/kg（土壌）	mg/L（溶出液）
カドミウム及びその化合物	150	0.01
六価クロム化合物	250	0.01
シアン化合物	（遊離シアンとして）50	検液中に検出されないこと
水銀及びその化合物		0.0005
うちアルキル水銀	15	0.01
セレン及びその化合物	150	0.01
鉛及びその化合物	150	0.01
砒素及びその化合物	150	0.01
ふっ素及びその化合物	4000	0.8
ほう素及びその化合物	4000	1

#### 2.3.4 土壤汚染の概況調査

土壤汚染対策法の公布を受け、同法の施行のために必要な土壤汚染概況調査の方法、指定区域の指定に係る基準、汚染の除去等の措置に係る技術的基準等が中央環境審議会により「土壤汚染対策に係る技術的事項について（答申）」としてとりまとめられている[2-10]。

土壌汚染概況調査において調査試料の採取地点は、100m<sup>2</sup>に1地点の割合で均等に選定することを基本としている。採取地点を確定させる方法としては対象となる土地を最北端の地点を起点として東西南北方向に10m四方の格子状に区画し、1区画内において1点を採取地点とする。各区画内における採取地点は有害物質使用特定施設の周辺は特に土壌汚染が存在する可能性が高い場所であることから、区画内にこのような場所がある場合には必ず採取地点となるように配置し、汚染の可能性が高い場所が存在しない場合には区画の中央を採取地点とする。資料調査等により特定有害物質による汚染が存在する可能性が低い部分については900m<sup>2</sup>に1地点の割合で調査地点を均等に選定できる。この場合は対象範囲を原則として東西南北方向に30m四方の格子状に区画し、各区画の中央を採取地点とする。この際、揮発性有機化合物以外の物質については1調査地点につき5地点混合法（中心及び中心から東西南北方向に5m～10mの地点の5か所）により調査する。

図 2-7 に試料採取地点の決定方法を示す[2-10]。答申において示された手順では、土壌汚染概況調査を行う以前に、対象領域の濃度データなど信頼性の高い情報が存在する場合でも、調査ガイドラインに形式的に従うとこれらの確度の高い事前情報を有効に活用し、合理的に試料採取地点を決定できないという問題がある。

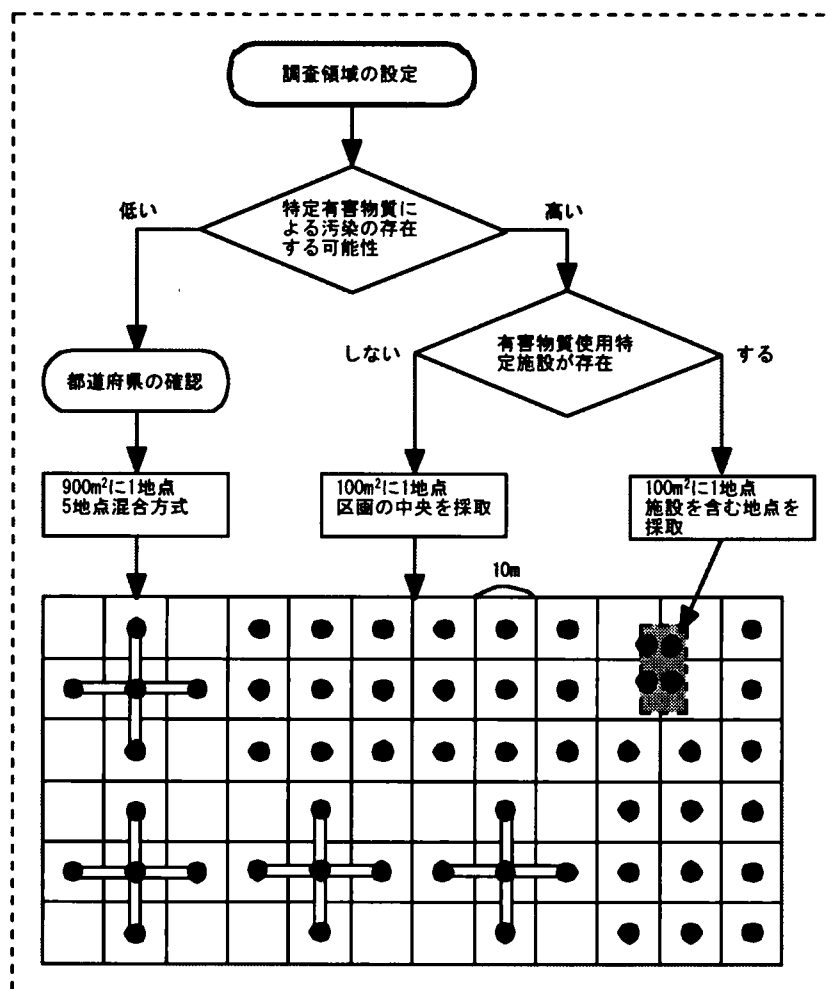


図2-7 土壌採取地点の選定方法 文献[2-10]

土壌汚染対策法では人の健康を保護する観点から、土壌汚染の可能性の高い土地について一定の契機をとらえて土壌汚染の概況を調査するよう義務づけている。しかし、現在公共の場として提供されている公園や小学校などの土地を対象としておらず、これらの土地については法に基づく土壌汚染調査は行われていない。特定有害物質のうち重金属類は自然界にバックグラウンドとして元々微量に存在しており、これらの重金属によるバックグラウンドの健康リスクを評価する必要がある。また、周辺に汚染源を特定することができない地域であっても大気経由のフォールアウト重金属が広範囲の土壌表層へ蓄積する可能性がある。土壌汚染対策法が想定する非意図的な漏洩などに起因する局所的な土壌汚染による人への健康影響だけでなく、人への曝露が現に存在している市街地の公共施設等の表層土壌に蓄積した重金属類による健康リスクを評価する枠組みを整備することが、土壌環境管理の基礎研究として重要である。

## 2.4 環境リスク評価における課題

### 2.4.1 自然的原因による汚染と人為的汚染

現在、我々の生活環境には多種多様な化学物質が存在しており、それらの化学物質の持つ特徴を生かした製品によって我々は豊かな暮らしを維持している。これらの化学物質のうち有機化学物質は人工的に合成、製造されたものであり、自然環境中には元々存在しないものが多数を占める。一方で重金属類はもともと地殻中に存在しており、土壌中にも微量だが存在している。このため土壌中濃度を測定してもそれがすなわち人為的な汚染を証明するものではない。自然的原因により土壌に含有されている場合も存在する。土壌汚染に関する調査は汚染の蓋然性の高い場所において重点的に行われてきた。しかし重金属類は自然由来であっても人間活動由来であっても同様に人の健康に影響を与える。土壌の直接摂取による健康リスクのうち人為的汚染の寄与を把握するためには、自然的原因による土壌中濃度、土壌中での蓄積形態などを調査しておく必要がある。このため非汚染地域についても土壌汚染調査を行う必要がある。非汚染地域の学術的定義は困難であり厳密な意味では非汚染地域は存在しないが土壌への漏洩、廃棄物埋立地などの直接的な汚染の可能性の高い地域に対する対照地として設定することは可能である。ただし「非汚染地域」は法的には法律に指定する物質の濃度が法律に指定する基準を超えない地域として定義されることになる。

### 2.4.2 土壌汚染調査における試料採取

土壌汚染対策法によって特定有害物質取扱施設の操業停止、土地取引、土地の改変の際に土壌汚染概況調査を行うことが義務づけられた。土壌汚染調査は対象とする土地の面積、取り扱っていた有害物質の種類や数によってその費用は異なるが、一般に高額である。土壌汚染を発生させた企業は、浄化費用の負担、第三者への損害賠償、資産価値の下落・瑕疵担保責任など、様々な形で影響を受ける。このため汚染指定区域を判定する土壌汚染調査を効率的に行う必要がある。土壌汚染調査では事前に汚染に関する情報が得られる場合が多い。過去に行われた土壌汚染調査や特定有害物質使用施設の設置場所や使用状況などの数値化されたデータが存在する場合もある。工場で働いていた人による「このあたりの汚染の可能性が高そう」等という主観的、経験的な情報や土地の外観、におい等などの数値化されていないあいまいな情報が存在する場合もある。土壌汚染対策法における土壌汚染調査では、汚染の可能性の有無により 900m<sup>2</sup> の五地点混合方式および 100m<sup>2</sup> につき 1 地点の二通りの試料採取法が提示されているが、いずれを採用するか判定基準は定量的には明確でない。これらの事前情報を効率的に利用する手法を構築し活用することにより、土壌汚染調査の効率化、高精度化が可能である。

### 2.4.3 土壌からの曝露シナリオ

土壌の直接摂取に係る重金属類の土壌含有量基準は、1N 塩酸抽出法により測定された土壌中重金属濃度を対象としている。この含有量とは実質的に口に入る土壌の中に含まれるという意味の含有量であり一般環境の土壌中にどの程度含有しているかを調査するための含有量基準ではない。土壌から人体への曝露経路は正

確に把握されていない部分が多い。表層の汚染土壌が直接摂取される可能性が高いが、深さ方向に 5cm までの土壌と 50cm までの土壌を等量混合する現在の試料採取の調整法が適切であるかどうか。そして経口摂取され胃腸管に達した汚染土壌中の汚染物質が胃腸管内においてどの程度溶解して吸収されるかという bioavailability の程度を現在の 1N 塩酸抽出法による測定値がどの程度表現しえるか、確認する必要がある。

## 2.5 まとめ

本章で得られた結論を以下にまとめる。

市街地の土壌環境管理において土壌の直接摂取による健康影響が懸念される。

土壌汚染対策法では土壌の直接摂取による健康リスクについて土壌汚染含有量基準を設定し対策に向けて動き出しているが、リスク管理の視点から解決すべき種々の問題が存在する。

汚染物質のうち重金属類は自然界にバックグラウンドとして存在するため、自然的影響と人為的な汚染の影響を区別して把握するために非汚染の市街地についても土壌汚染調査を行い市街地土壌汚染の現状を把握する必要がある。

土壌汚染調査における試料採取地点の選定について、汚染に関する事前情報を活用し試料採取地点の選定を効率化する他、対象領域における汚染物質の土壌中濃度分布（汚染の範囲、汚染物質質量）の把握の高精度化を目指す必要がある。

土壌の直接摂取による曝露経路において、摂取土壌の粒度分布や胃腸管内において汚染物質がどの程度溶解・吸収されるかを把握するために体内曝露過程を模擬できるような土壌試料抽出法を準備する必要がある。

## 参考文献

- [2-1] 森澤真輔編著, 土壌圈の管理技術, コロナ社, 2002
- [2-2] 平田健正監修土壌環境センター編集, 土壌汚染と対応の実務, オーム社, 2001
- [2-3] 藤倉まなみ, 土壌環境の保全と埋め立て処分, 廃棄物学会誌, Vol. 10 No. 2, pp. 138-146, 1999
- [2-4] 土壌環境保全対策の制度の在り方に関する検討会, 土壌環境保全対策の制度の在り方について（中間取りまとめ）, 1992
- [2-5] 中央環境審議会, 今後の土壌環境保全対策の在り方について（答申）, 2002
- [2-6] 環境省環境管理局水環境部, 平成 13 年度土壌汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要, 2003
- [2-7] 土壌環境法令研究会, 逐条解説土壌汚染対策法, 新日本法規, 2003
- [2-8] 環境省, 平成 15 年環境省告示第 19 号, 2003
- [2-9] 環境省, 平成 15 年環境省告示第 18 号, 2003
- [2-10] 中央環境審議会, 土壌汚染に係る技術的事項について（答申）, 2002

## 第三章 市街地土壤汚染の現状

### 3.1 本章の目的

環境省、自治体あるいは企業などが行ってきた土壤汚染調査の直接の契機は地下水の水質監視測定による汚染の発覚や汚染物質の土壤への漏洩などであり、汚染源の究明及び対策の実施を目的として、土壤汚染の蓋然性の高い土地を対象として汚染調査が行われてきた。本章における土壤汚染調査は周辺に特定の汚染源の存在が確認されている土地を対象としているのではなく、一般的な市街地における土壤汚染の現状を把握することを目的としている。

一般的な市街地では工場跡地や廃棄物埋立処分地などと比較して有害物質の土壤中濃度は低い。これら有害物質の微量な蓄積の原因として考えられるのは、工場や事業所等から大気に排出された有害物質が降下して土壤に沈着、蓄積する機構である。本章で対象とする有害物質は重金属類でありこれらは自然界に元々微量に存在する。大気経由で地表面に沈着する量を推定するモデルを用いて、工場や事業所等の敷地内の人為的な汚染が土壤中濃度に与える影響を解析することを本章の目的とする。

### 3.2 調査対象

#### 3.2.1 日本国内における広域フィールド調査

土壤汚染概況調査では事業所及びその周辺などの調査が多く、都市部や農村部などが混在する広範囲の地域を対象とした土壤汚染調査の報告例は極めて希である。日本全国を対象とした土壤汚染調査として、環境省がまとめた土壤汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要[3-1]がある。この調査は、土壤環境基準に適合しなかった事例や土壤汚染訴訟となった事例、地下水汚染による土壤汚染のおそれがある事例など、汚染の可能性の高い土地を対象としている。また、汚染原因者が事業者である場合が多いため汚染源と汚染箇所が対象領域内に併存し、対象領域外からの大気経由の土壤汚染（バックグラウンド汚染）の可能性を評価していない。

本章では北海道・四国・沖縄を除く日本国内のほぼ全域を調査対象とした。汚染物質として重金属類を対象とした場合、大気経由による有害物質の蓄積は人為的な排出による影響の他に海からの海塩粒子の影響、大気拡散・輸送などの気候的な影響によって変化すると考えられる。このため近畿地方や関東地方といった区分よりも広い日本全国を調査対象として設定した。図 3-1 に調査対象地点を示す。土壤試料は 2000 年 11 月から 2002 年 7 月にかけて採取した。表 3-1 に土壤試料採取地点の概要を示す。2001 年・2002 年の調査では一部の地点について 2000 年の調査と同一の公園を調査している。

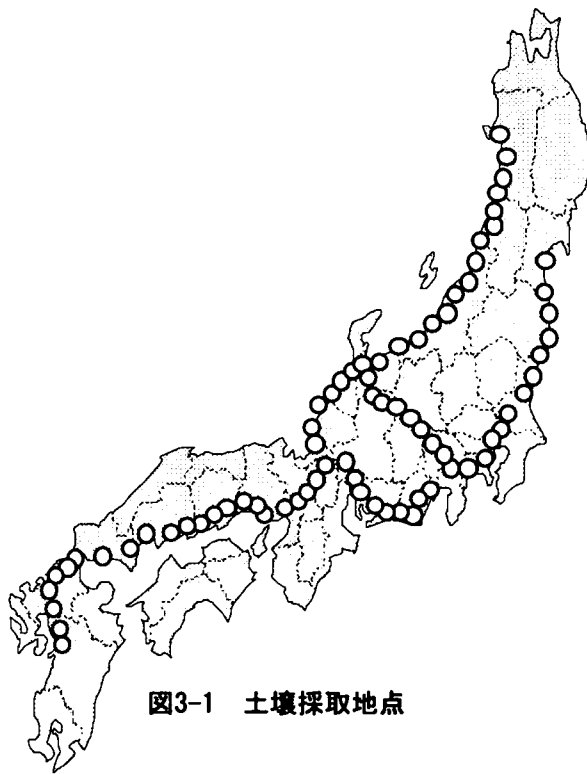


図3-1 土壌採取地点



表3-1 サンプルング地点概要

土壌採取日			所在地		土壌採取日			所在地		土壌採取日			所在地	
年	月	日	県	市町村	年	月	日	県	市町村	年	月	日	県	市町村
2000	11	30	福井県	敦賀市	2001	27	福井県	敦賀市	2002	26	兵庫県	明石市		
			福井県	越前町			福井県	越前町			兵庫県	加古川市		
			福井県	三国町			福井県	三国町			兵庫県	太子町		
			石川県	小松市			石川県	小松市			岡山県	備前市		
			石川県	金沢市			石川県	金沢市			岡山県	岡山市		
			石川県	押水町			富山県	小矢部市			岡山県	倉敷市		
			富山県	新湊市			富山県	新湊市			広島県	福山市		
			富山県	魚津市			富山県	魚津市			広島県	三原市		
			新潟県	糸魚川市			新潟県	糸魚川市		広島県	広島市			
	1	富山県	大沢野町	11		28	新潟県	上越市		27	山口県	岩国市		
		岐阜県	神岡町				新潟県	柏崎市			山口県	防府市		
		岐阜県	上宝村				新潟県	長岡市			山口県	下関市		
		長野県	安曇村				新潟県	白根市			福岡県	北九州市		
		長野県	諏訪市		新潟県		新発田市	福岡県			糸像市			
		山梨県	小淵沢町		新潟県		村上市	福岡県			福岡市			
		山梨県	甲府市		新潟県		山北町	福岡県			久留米市			
		山梨県	富士吉田市		山形県		鶴岡市	熊本県			山鹿市			
	12	静岡県	御殿場市	29	山形県	酒田市	28	熊本県		熊本市				
		神奈川県	鎌倉市		秋田県	象潟町		兵庫県		尼崎市				
		静岡県	沼津市		秋田県	本荘市		大阪府		枚方市				
		静岡県	清水市		秋田県	秋田市		滋賀県		大津市				
		静岡県	藤枝市	16	秋田県	大潟村	7	滋賀県		近江八幡市				
		静岡県	浜岡町		宮城県	仙台市		滋賀県		長浜市				
		静岡県	福田町		宮城県	相馬市		岐阜県		岐阜市				
		静岡県	福田町		福島県	浪江町		愛知県		名古屋市				
		静岡県	新居町		福島県	いわき市		30		愛知県	刈谷市			
		愛知県	小坂井町		福島県	いわき市	愛知県			小坂井町				
	愛知県	刈谷市	茨城県		日立市									
			茨城県		水戸市									
			茨城県		つくば市									
			茨城県		柏市									
			千葉県		台東区									
			東京都	台東区										
			神奈川県	横浜市										
			神奈川県	大磯町										
			静岡県	御殿場市										
		静岡県	清水市	17	静岡県	藤枝市								
		静岡県	浜岡町		静岡県	福田町								
		静岡県	福田町		静岡県	新居町								
		静岡県	新居町											

### 3.2.2 土壌採取地点の選定

土壌採取地点として公園を選定した。公園を調査対象とした理由として、有害物質の埋立・漏洩などによる直接汚染の可能性が少なく大気経由の汚染および自然的原因による影響が見られることが挙げられる。また土壌の性質が農用地などと比較して地域差が少なく均質であること、日本全国でのサンプリングが可能であることが挙げられる。また第五章で述べるように子供たちがよく遊ぶ児童公園の土壌を調査することが人体への有害性を検討するという意味でも重要だとの判断に基づく。採取地点は公園内の地面のうち砂場や植物等が生えていない土壌が剥き出しの箇所を選択した。

### 3.2.3 五地点混合方式

土壌サンプリングに関して現在我が国では、環境省監修の「土壌・地下水汚染対策ハンドブック」[3-2]において、「土壌汚染の概況調査における土壌のサンプリング密度は概ね 1,000m<sup>2</sup>につき 1 カ所で、試料採取は 1 カ所につき基本的には中心 1 地点及び周辺 4 方位の 5m から 10m までの間からそれぞれ 1 地点の合計 5 地点で行う」という 5 地点混合方式が提示されている。土壌汚染対策法でも、汚染のおそれの少ない箇所を調査する際に用いられている。本調査でも五地点混合方式を採用した。ただし対象とした公園の形状及び面積は多様であり、狭い公園では互いに数 m 離れた適当な 5 地点を選択した。谷腰らの研究では様々な形状の公園を対象として土壌採取の地点代表性を検定している[3-3]。この研究では「各公園内の採取地点の土壌の測定値にばらつきはあるが、公園間の変動に比べ有意に小さい」という結果が得られている。本章の調査においても大気経由の広範囲の汚染は公園という局所的な領域に均等に蓄積すると考えられること、自然的原因による蓄積も公園内で均一であると仮定し、1,000m<sup>2</sup>以上の面積を持つ公園についても 1 カ所のみの試料採取とした。

### 3.2.4 二層分割法

市街地の公園土壌などは一般に客土が行われるため、自然的原因による汚染物質の含有量は深さ方向に数十 cm 程度ではほぼ均質であると考えられる。公園造成後に表層へのフォールアウトなどによる大気経由の汚染がある場合、あるいは過去にそのような汚染があった場合は深さ方向にフォールアウトによる濃度分布が見られると考えられる。本章では重金属類の土壌中濃度が自然的原因であると判断する方法として鉛直方向に二層分割して土壌汚染調査を行う方法を新たに採用した。

土壌試料の採取方法として、公園の地面に内径 5cm、深さ 5cm の円筒状ステンレス製採土器を 5cm 打ち込み、得られた土壌試料を上層と下層に等分割した。5 地点から得た上層（0～2.5cm）と下層（2.5～5.0cm）の試料をそれぞれ均質に等量混合して測定試料とした。深さは米田らの研究[3-4]による神戸市内の公園土壌における金属濃度の鉛直分布を参照し、公園内で容易にサンプリング可能な鉛直方向に 0～5cm の土壌について二分割することとした。本論文では上側を「上層土壌」、下側を「下層土壌」と呼ぶことにする。

汚染土壌の人への直接曝露経路を考えた場合、地表面の土壌は公園で遊ぶ子供が直接触れる可能性が高く、巻き上げられた土壌粒子を吸入摂取する可能性も高い。また汚染物質が大気経由で降下した場合を考えると、表層の汚染が特に高くなると考えられる。本章では地表面の上に積もっている土壌粒子を調査するため、地表面を弱く掃いて集めた土壌を採取して測定試料とした。本論文ではこれを「表層土壌」と呼ぶことにする。

## 3.3 調査方法

### 3.3.1 土壌の前処理

土壌中重金属濃度を測定する方法として、（１）土壌試料から重金属を抽出し ICP/MS により抽出溶液中濃度を測定して土壌中濃度を算出する方法と、（２）土壌試料を直接測定器にかける蛍光 X 線分析法とで土壌

中濃度を測定した。いずれの測定方法においても、乾燥土壌あたりの重金属濃度を測定するため抽出あるいは蛍光 X 線分析を行う前に土壌の前処理を行った。

採取した土壌はポリエチレン製の袋に入れて空気を抜いて密閉して輸送した。採取した土壌を乾燥機（YAMATO 社製 Drying Oven DX600）に入れ 60℃で 12 時間以上乾燥させた。乾燥後自然冷却させ、木製枠の網目 2mm のポリエチレン製網ふるいに通し、分析試料（風乾細土）とした。

土壌中の存在形態分析は Tessier らの方法[3-5]（図 3-2）によるのが一般的である。金属類を全量分析する前処理法としてアルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法が一般的であるが、本章では全量分析として硝酸抽出-湿式分解法を採用した。含有量基準に係る測定法（公定法）として 1N 塩酸抽出法、農用地土壌汚染防止法における 0.1N 塩酸抽出法も併行して採用した。

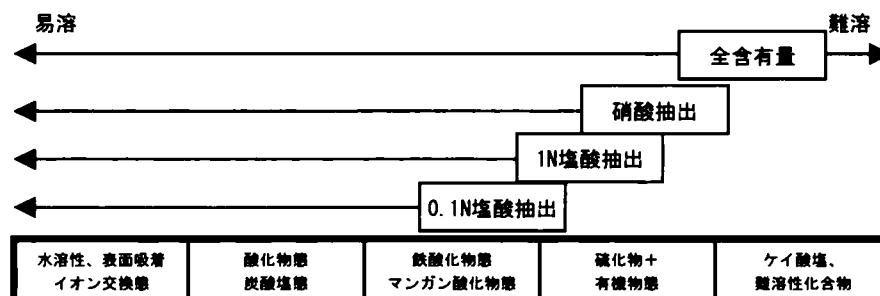


図3-2 土壌中の重金属の形態別抽出量 文献[3-5]

### 3.3.2 1N 塩酸抽出法

1N 塩酸抽出法は「土壌汚染対策法に係る技術的事項について（答申）」において土壌含有量基準に係る測定方法として採用され、抽出方法の概要が示された。後に示された土壌汚染対策法に基づく公示のうち「土壌含有量調査に係る測定方法を定める件（平成 15 年 3 月 6 日環境省告示第 19 号）」[3-6]の付表には抽出方法の詳細が記述されている。本研究では同「告示」の公示前に調査を行ったため「答申」を参考に抽出操作を行った。

本研究の抽出方法を以下に示す。また、公示された抽出方法との比較を表 3-2 に示す。「告示」の付表では 6 価クロムのみ水抽出を行うと定められているが、本章では 1N 塩酸抽出法により土壌中クロム濃度を算定した。抽出手順を以下に示す。

- (1) 分析試料 5g を 200mL 三角フラスコに秤取する。
- (2) 1N 塩酸 150mL を加えて三角フラスコにゴム栓をした後、室温で 12 時間、ロータリーシェイカー（TAITEC 社製 RECIPRO SHAKER SR-1）で振とうする。「答申」では振とう強度（回転数）については言及されていないため 150[rpm]とした。
- (3) 振とう終了後、試料を十分な時間静置した後、上澄み液を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のアセテートフィルタで

濾過し、超純水で 25 倍に希釈したものを試料液とする。

- (4) 試料液を ICP/MS で測定し、土壌抽出液の溶出液中濃度を土壌中濃度[mg/kg-soil]に換算する。

表3-2 1N塩酸抽出法 文献[3-6]

	本章での抽出法	土壌含有量調査（平成15年環境省告示第19号）	
対象重金属	クロムを含む重金属類	重金属類	六価クロム
採取・保存	採取した土壌はポリエチレン製容器又は対象物質が吸着若しくは溶出しない容器に収める。採取後直ちに測定できない場合は暗所に保存する。		
前処理	採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属性の2mmのふるいを通過させる		
抽出溶媒	1N塩酸		水
試薬の調整	純水に塩酸を加え塩酸が1mol/Lとなるようにしたもの		純水に炭酸ナトリウム0.005mol（炭酸ナトリウム無水化物0.53g）及び炭酸水素ナトリウム0.01mol（炭酸水素ナトリウム0.84g）を溶解して1Lとしたもの
土壌質量	5g（0.01gまで秤取）	6g以上	6g以上
抽出液量	土壌：溶液＝1：30	土壌：溶液＝3：100	土壌：溶液＝3：100
振とう時間	12時間	2時間	2時間
振とう条件	室温・常圧	室温・常圧（おおむね25℃、1気圧）	
振とう速度	150rpm	200rpm	
振とう幅		4cm以上5cm以下	
振とう容器	三角フラスコ	ポリエチレン製又は対象物質が吸着若しくは溶出しない容器であり、溶媒の1.5倍以上の容積を持つもの	
遠心分離	必ず遠心分離	10～30分静置後、必要に応じて遠心分離	
濾過	上澄み液を孔径0.45μmのアセテートフィルターで濾過		

### 3.3.3 0.1N 塩酸抽出法

土壌汚染対策法成立以前では重金属類の測定方法は「土壌の汚染に係る環境基準について（平成 3 年 8 月 23 日環境省告示 46）」[3-7]の付表に定められている水抽出（pH=5.8～6.3）が公定法としてあるが、一般的な市街地の土壌汚染調査にこの抽出法を用いるとほとんどのケースで重金属類を抽出することができない。そこで本章では法成立以前に、農用地土壌汚染防止法で指定された特定有害物質のカドミウム、銅及び砒素の量の検定に用いられる 0.1N 塩酸浸出法も行った。ただし分析試料及び抽出溶液量を共に 1/2 にして抽出操作を行った。重金属類は土壌粒子表面あるいは粒子内部に多様な形態で蓄積されている。0.1N 塩酸抽出法ではイオン結合・共有結合・配位結合と（水）酸化物との共沈形態をとる重金属を抽出することが可能である[3-8]。抽出手順を以下に述べる。

- (1) 分析試料 5g を 50mL ネジ蓋付きポリプロピレン製遠沈管に秤取する。
- (2) 0.1N 塩酸を 25mL 加え、インキュベーター（SANYO 社製 インキュベーター MIR-553）内で 35℃ 恒温に保ち、ロータリーシェイカー（宮本理研社製 ROTARY SHAKER RC-7）で 12 時間、振とう強度（回転数）150[rpm]で振とうする。
- (3) 終了後、2500[rpm]で 3 分間遠心分離にかけ、上澄み液を孔径 0.45μm のアセテートフィルタで濾過し、超純水で 25 倍に希釈して試料液とする。

- (4) 試料液を ICP/MS で測定し、土壌抽出液の溶出液中濃度を土壌中濃度[mg/kg-soil]に換算する。

### 3.3.4 硝酸抽出法

金属類の全量分析法として知られているアルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法は特別な施設と安全に対する配慮が必要である。本章における土壌汚染調査では安全性および多数のサンプルを測定することから、アルカリ溶融法やフッ酸混酸分解法のように土壌粒子内部に包蔵される金属までは抽出できないが、塩酸抽出法よりも強い抽出力を期待できる方法として硝酸と湿式分解装置を用いた湿式分解法[3-9]を採用した。湿式分解装置ではマイクロウェーブにより容器内を高圧にして土壌粒子を部分的に溶解する。この方法を硝酸抽出法と呼び、抽出手順を以下に示す。

- (1) 分析試料 0.5g を湿式分解装置 (CEM 社製 MDS2000) 用試料容器に秤取する。
- (2) 60%濃硝酸 15mL を加え、MDS2000 を表 3-3 に示す条件で作動させ、終了後試料容器内の上澄み液を取り出し、超純水で 25 倍に希釈して孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のアセテートフィルタで濾過し、試料液とする。
- (3) 試料液を ICP/MS で測定し、土壌抽出液の溶液中濃度を土壌中濃度[mg/kg-soil]に換算する。

表3-3 湿式分解装置 (MDS2000) 作動条件

ステージ	1	2	3
出力 (%)	100	100	100
圧力 (psi)	40	80	120
時間 (min)	10	15	20
TAP時間 (min)	5	8	10
FAN (%)	100	100	100

### 3.3.5 ICP/MS による測定

1N 塩酸、0.1N 塩酸、硝酸による土壌抽出液中の元素濃度を ICP/MS (HEWRETT PACKARD 製、ICP 質量分析装置 HP4500) により測定した。

ICP/MS (Inductivity Coupled Plasma-Mass Spectrometry) では、試料導入部から導入された液体試料は高温のプラズマ中に導入されイオン化される。ほとんどの元素は 90%イオン化され生成されたイオンはインターフェイス部を通り質量分析室に入り測定される。

ICP/MS の長所を以下に示す。

- (1) 高感度であり、一般に ICP 発光分析器と比較すると 1~3 桁ほど感度が高い。特に質量数 100 以上の元素でこれは顕著である。
- (2) 質量スペクトルの掃引は測定範囲 ( $m/z$  0~800) を 10~100 [ $\mu\text{s}$ ] と高速で行えるので、少量の試料で多元素同時分析が可能である。
- (3) 各元素は同位体別に測定できるので同位体希釈法 (性質のよく似ている 2 種類以上の混合物から、

ある特定の化学種を一部分でも純粋に分離し、その化学種を比較的簡単に定量する方法）が利用できる。

IC/MS の短所を以下に示す。

- (1) スペクトルを用いるため、スペクトル干渉が問題となる。例えば Ni の同位体は質量数が 58, 60, 61, 62, 64 の 5 つあるが、最も同位体比が大きい 58 に Fe の妨害があるので、Fe が多量に共存するときには質量数 58 のスペクトルを Ni の定量に使えない場合がある。
- (2) NaCl など、塩類の共存により感度が大きく低下する。
- (3) 非常に高感度であるため、水、試薬、容器、空気からの汚染に対し十分な注意が必要である。

ICP/MS による定量分析では内標準法と検量線法を併用した。内標準物質として Ce（セリウム）を測定サンプルと検量線サンプル中に 100pb で均一に含まれるように添加し、そのカウント数の変動からサンプル中の全測定元素のカウント数を補正した。定量に使用する標準液を作成する際もカウント数補正を行った。内標準による補正式を示す。

$$\text{(補正カウント数)} = \text{(サンプルのカウント数)} \times \frac{\text{(全サンプルの Ce のカウント数の平均)}}{\text{(サンプルの Ce のカウント数)}}$$

定量に使用する標準液は各測定元素を 0, 1, 5, 10, 50, 100, 500ppt および 1, 5, 10, 50, 100, 500ppb および 1, 5, 10ppm 含み、それぞれ 3%硝酸になるように調整した。

酸抽出-ICP/MS における定量限界を調べるために、1N 塩酸、0.1N 塩酸、硝酸の各抽出作業の Blank（空操作）サンプルをそれぞれ 5 サンプルずつ作成して ICP/MS で測定した。抽出溶液の定量限界濃度はこれら 5 サンプルの平均値 + 標準偏差 × 3 に相当する濃度とした。ICP/MS における抽出溶液の定量限界濃度を土壤中濃度に換算し表 3-3 に示す。測定元素は土壤中の金属元素 23 種とした。

表3-4 各元素の定量限界[mg/kg-soil]

	1N塩酸抽出法	0.1N塩酸抽出法	硝酸抽出法
Na	1.1E+01	3.7E+00	2.7E+02
Mg	8.7E+00	2.2E+00	3.2E+01
Al	9.2E+00	4.1E+00	7.9E+01
K	4.9E+01	7.1E+00	7.4E+02
Sc	8.5E-03	2.1E-03	8.0E-01
V	2.8E-01	8.8E-02	3.3E+01
Cr	1.0E+01	6.9E-01	1.3E+01
Mn	4.9E-01	3.7E-01	1.5E+00
Fe	2.2E+01	4.2E+00	4.8E+02
Co	2.9E-02	1.1E-02	2.0E+00
Ni	7.5E-01	2.0E-01	4.7E-01
Cu	4.8E-01	2.6E-01	5.5E+00
Zn	1.5E+01	5.9E-01	3.3E+01
As	3.7E-01	2.5E-02	3.4E-01
Se	1.4E+00	1.8E-01	2.8E+00
Y	2.1E-02	1.5E-02	1.5E-01
Zr	1.2E-02	6.7E-03	6.0E-01
Cd	5.4E-03	9.8E-03	8.7E-02
Sn	8.0E-02	4.2E-02	1.0E+00
Sb	4.4E-02	4.3E-03	7.8E-02
Cs	1.0E-02	5.6E-02	1.5E-01
Hg	2.3E-01	4.6E-02	7.1E-01
Pb	1.8E-01	1.5E-01	6.6E-01

### 3.3.6 土壌中有機炭素の測定

大気経由で降下した重金属類は土壌粒子表面に収着され保持される。土壌粒子表面の有機結合基は様々な重金属類を収着させることが可能であるため、土壌中の有機炭素量が大きいほど重金属類の土壌への蓄積が多くなる可能性が考えられる。そこで全有機炭素計（TOC-5000、SHIMAZU 社製）および固体試料燃焼装置（SSM-5000A、SHIMAZU 社製）を用いて土壌中有機炭素量を測定した。全有機炭素計および固体試料燃焼装置で用いる燃焼-非分散形赤外線ガス分析法によって土壌試料を分析する場合、有機炭素だけでなく炭酸塩や元素状炭素などの無機炭素も定量される。しかし通常の土壌では加熱燃焼により発生する二酸化炭素量への無機炭素の寄与は有機炭素からの寄与に比べて無視できるため、全炭素量を全有機炭素量とみなす。測定試料として乾燥処理後の「分析試料」を用い、全炭素量を重量%で求めた。全有機炭素計の分析条件を表3-5に示す。

表3-5 全有機炭素計 (TOC5000) の分析条件

TOC-5000	
TC炉温度	900℃
キャリアーガス	酸素 (99.9%)
キャリアーガス圧力	4~5kg/cm <sup>2</sup> G
キャリアーガス流量	150mL/min
測定範囲	0.1mg~30mg
測定時間	5~14分
SSM-5000A	
圧力	2kg/cm <sup>2</sup> G
流量	500mL/min

### 3.3.7 蛍光 X 線分析法による測定

土壌の主要な元素のうちケイ素、酸素、炭素などの元素は、溶液中に安定させることが困難であること、原子量の小さい元素をプラズマ化させることが困難であることから ICP/MS で測定するのは適切ではない。そこで蛍光 X 線分析を行った。蛍光 X 線分析法の特徴として、固体試料中の元素を測定する場合に溶液に溶解する必要がないこと、多くの元素に対して検量線用試料なしでも測定できる (FP 法) こと、微量元素の検出感度が劣るが定量限界濃度が元素によらずほぼ一定であることを挙げるができる。測定手順を以下に示す。

- (1) 分析試料を高速振動試料粉碎器 (平工製作所、TI-100) で 1 分間粉碎する。
- (2) 加圧成型機 (島津製作所 MP-3502 型) で加圧し、ブリケット状にしたものを測定試料とする。

測定対象元素は炭素からウランまでとして FP 法で測定する。

定量限界濃度は梶原の研究[3-10]および高岡らの研究[3-11]を基に 100  $\mu$ g/g とした。

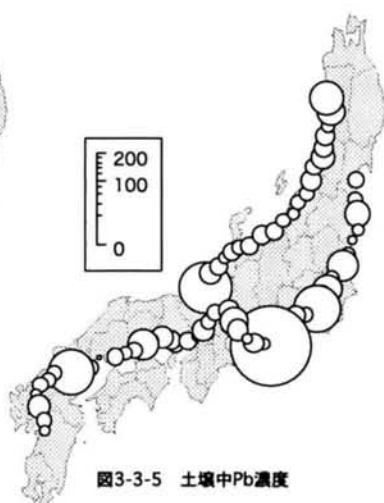
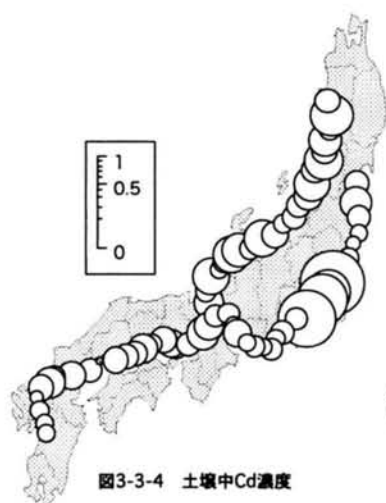
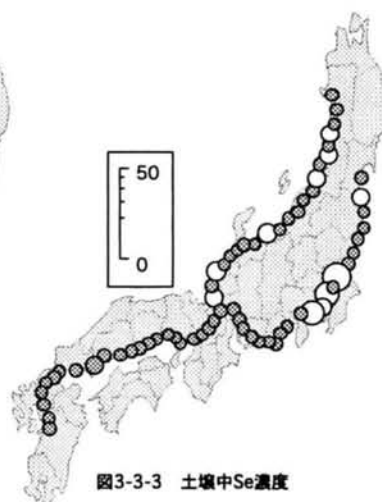
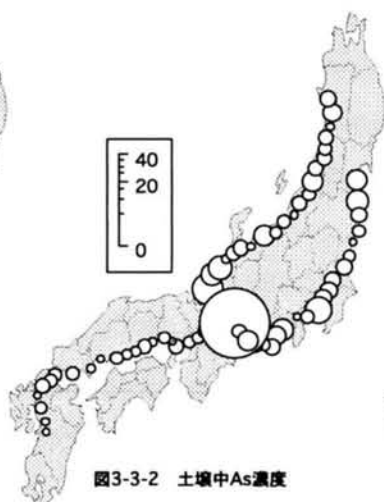
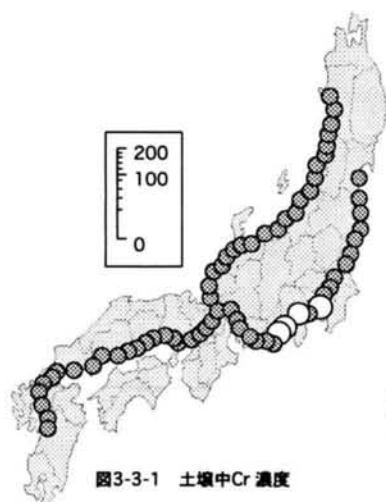
## 3.4 調査結果

### 3.4.1 表層土壌中濃度分布

2000 年の調査 (調査地点数 28 地点) では土壌を上下層に二分割して採取してそれぞれを 0.1N 塩酸抽出法と硝酸抽出法により土壌中濃度を測定した。2001 年と 2002 年の調査 (調査地点数 67 地点) では上下層と表層土壌の 3 つの採取方法で採取して 1N 塩酸抽出法と 0.1N 塩酸抽出法と硝酸抽出法により土壌中濃度を測定した。0.1N 塩酸抽出法と硝酸抽出法による上下層の土壌中濃度のうち同一地点の公園 20 地点については 2001 年または 2002 年の値を用いて解析を行うため、調査地点数は合計 75 地点となる。2001 年と 2002 年の合計 67 地点の公園の表層土壌について、含有量基準の設定されたクロム、砒素、セレン、カドミウム、鉛の 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度分布を図 3-3-1 から図 3-3-5 に示す。水銀は定量限界以下の地点が多いため図示していない。図中の円の面積が土壌中濃度[mg/kg-soil]に比例している。図中の灰色の円の地点は定量限界以下であったため、これらの地点は定量限界の 1/2 の値をプロットした。クロム、セレンは定量限界以下の地点が多い。砒素は中部地方の 1 地点で大きな値を示した。セレンやカドミウムは関東地方でやや



高濃度になる傾向が見られた。鉛は局所的に高濃度となる地点がいくつか存在し、1 地点で土壤含有量基準を超える結果が得られた。全測定値を地図上にプロットした濃度分布図からは地域的な傾向を見つけることが困難であり、測定した他の金属元素についても地域に特有の表層土壌濃度分布は認められなかった。また、0.1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法による結果も同様であった。



### 3.4.2 抽出方法の違いによる影響

抽出方法の違いによる土壌中濃度分布に差があるかを確認するため、表層土壌中濃度を対数正規確率紙上にプロットした結果を図 3-4-1～図 3-4-13 に示す。定量限界以下の値については定量限界値をプロットしているため濃度が一定の箇所は定量限界値を示している。水銀については 3 つの抽出方法で定量限界以下の値が多いため検討対象から外した。図より、0.1N 塩酸抽出法のクロム、スズ、アンチモン、1N 塩酸抽出法

のクロム、セレンなどは定量限界以下の値が多い。多くの元素について硝酸抽出法による土壤中濃度が最も大きく、次いで 1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法の順に小さくなった。アンチモンについては 1N 塩酸抽出法による土壤中濃度が硝酸抽出法による土壤中濃度より大きいという結果が得られた。濃度値を示す縦軸を対数目盛りにしているため散布図が直線になることは対数正規分布に従うことを示す。これらの元素は対数正規分布に近い濃度分布特性を有している。

表 3-6 に土壤汚染経由の健康影響が懸念される重金属類について、各抽出法による平均値及び 5、50、95 パーセンタイル値を示す。1N 塩酸抽出による 50 パーセンタイル濃度値は、マンガン>亜鉛>クロム>鉛>銅>バナジウム>セレン>ニッケル>コバルト>砒素>アンチモン>スズ>カドミウムの順となった。0.1N 塩酸抽出による 50 パーセンタイル濃度値はマンガン>亜鉛>鉛>銅>バナジウム>ニッケル>クロム>コバルト>セレン>砒素>カドミウム>スズ>アンチモンの順となり、硝酸抽出による 50 パーセンタイル濃度値はマンガン>亜鉛>バナジウム>クロム>鉛>銅>ニッケル>コバルト>砒素>セレン>スズ>カドミウム>アンチモンの順となった。硝酸抽出法による土壤中濃度に対する 0.1N 塩酸抽出法および 1N 塩酸抽出法の濃度比（0.1N 塩酸抽出法による土壤中濃度／硝酸抽出法による土壤中濃度）および（1N 塩酸抽出法による土壤中濃度／硝酸抽出法による土壤中濃度）は土壤中重金属の易様態の割合を示す指標になると考えられる。濃度比（0.1N 塩酸抽出法による土壤中濃度／硝酸抽出法による土壤中濃度）を 50 パーセンタイル値で比較した結果、濃度比が 10%以下の元素はバナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、スズ、アンチモンであり、10%以上の元素はマンガン、セレン、カドミウム、鉛であった。濃度比（1N 塩酸抽出法による土壤中濃度／硝酸抽出法による土壤中濃度）を 50 パーセンタイル値で比較した結果、濃度比が 10%以下の元素はバナジウム、ニッケルのみであり、その他の元素は全量の 10%以上が抽出されるという結果が得られた。以上より、含有量基準に係る 1N 塩酸抽出法は 0.1N 塩酸抽出法と比較して重金属類の抽出力が強く、多くの重金属で全量の 10%以上が抽出されることが明らかになった。

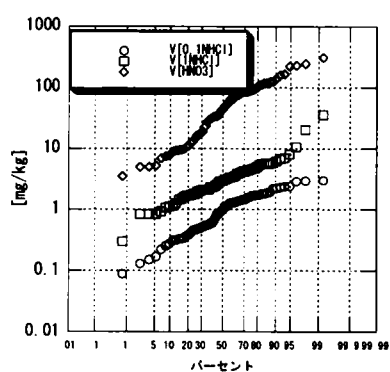


図3-4-1 対数正規分布プロット (V)

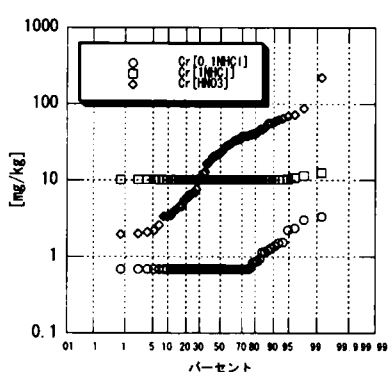


図3-4-2 対数正規分布プロット (Cr)

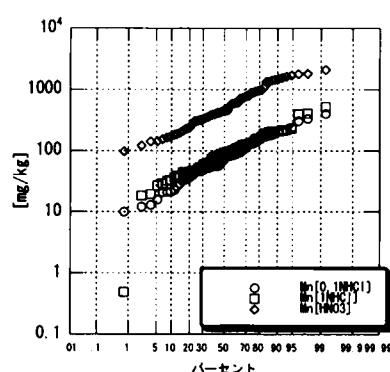


図3-4-3 対数正規分布プロット (Mn)

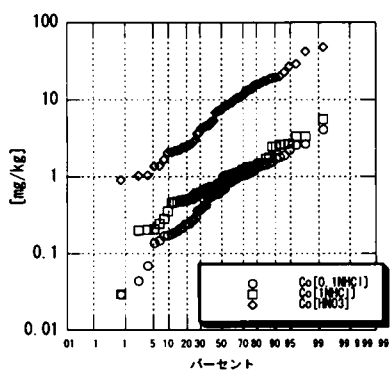


図3-4-4 対数正規分布プロット (Co)

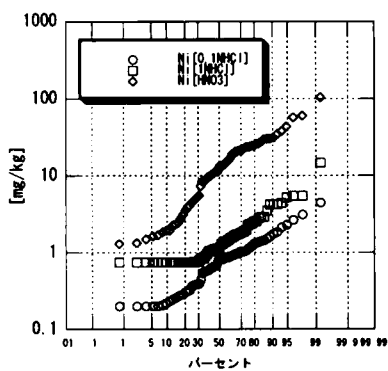


図3-4-5 対数正規分布プロット (Ni)

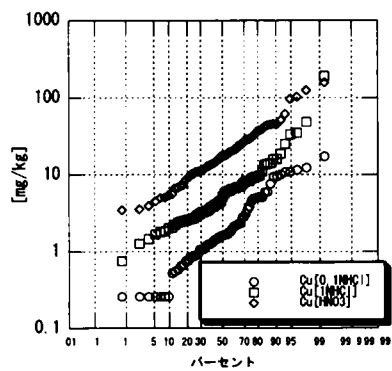


図3-4-6 対数正規分布プロット (Cu)

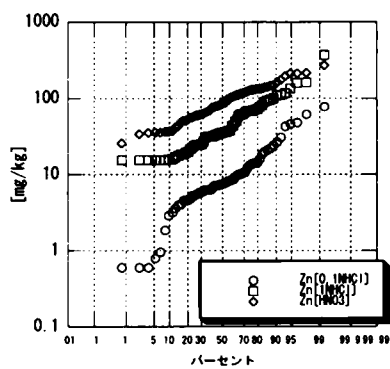


図3-4-7 対数正規分布プロット (Zn)

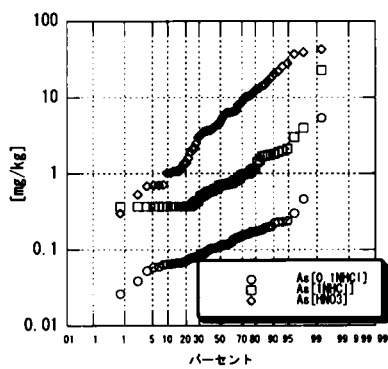


図3-4-8 対数正規分布プロット (As)

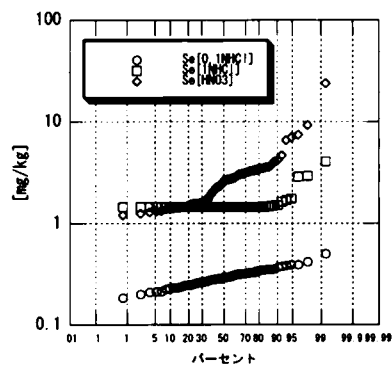


図3-4-9 対数正規分布プロット (Se)

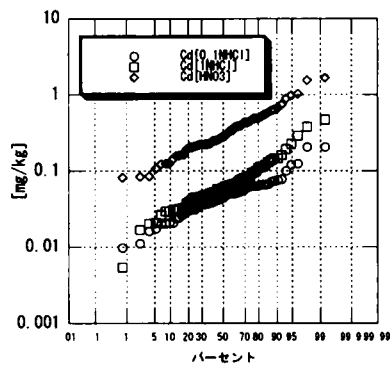


図3-4-10 対数正規分布プロット (Cd)

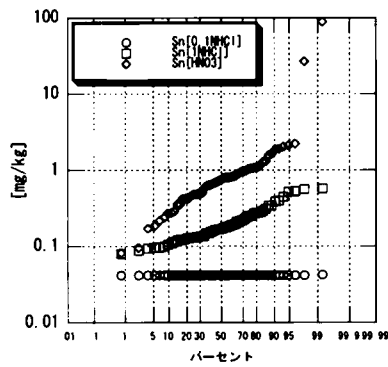


図3-4-11 対数正規分布プロット (Sn)

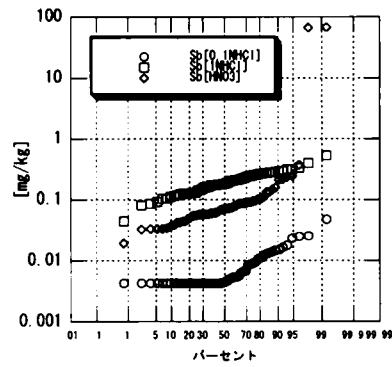


図3-4-12 対数正規分布プロット (Sb)

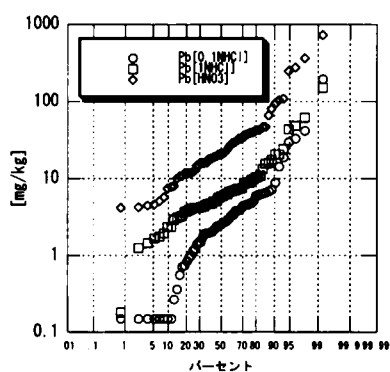


図3-4-13 対数正規分布プロット(Pb)

表3-6 各抽出法による土壤中濃度分布

0.1NHCl	定量限界 [mg/kg]	定量限界以下の 地点数	最小値 [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	最大値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]		
						5	50	95
V	8.8E-02	1/67	8.8E-02	1.1E+00	3.0E+00	1.9E-01	9.8E-01	2.4E+00
Cr	6.9E-01	51/67	6.9E-01	8.9E-01	3.4E+00	6.9E-01	6.9E-01	2.0E+00
Mn	3.7E-01	0/67	1.0E+01	9.7E+01	4.1E+02	1.7E+01	7.6E+01	2.3E+02
Co	1.1E-02	0/67	2.9E-02	8.5E-01	4.1E+00	1.4E-01	6.6E-01	2.1E+00
Ni	2.0E-01	5/67	2.0E-01	9.1E-01	4.5E+00	2.0E-01	8.0E-01	2.2E+00
Cu	2.6E-01	7/67	2.6E-01	3.1E+00	1.7E+01	2.6E-01	1.6E+00	1.1E+01
Zn	5.9E-01	3/67	5.9E-01	1.2E+01	7.8E+01	8.4E-01	7.5E+00	4.5E+01
As	2.5E-02	0/67	2.6E-02	2.1E-01	5.4E+00	5.9E-02	1.1E-01	2.4E-01
Se	1.8E-01	1/67	1.8E-01	3.0E-01	5.0E-01	2.1E-01	2.9E-01	3.9E-01
Cd	9.8E-03	1/67	9.8E-03	5.2E-02	2.1E-01	1.8E-02	4.5E-02	1.1E-01
Sn	4.2E-02	66/67	4.2E-02	4.2E-02	4.3E-02	4.2E-02	4.2E-02	4.2E-02
Sb	4.3E-03	32/67	4.3E-03	8.0E-03	4.8E-02	4.3E-03	4.5E-03	2.2E-02
Pb	1.5E-01	8/67	1.5E-01	7.5E+00	2.0E+02	1.5E-01	2.5E+00	2.7E+01
1NHCl	定量限界 [mg/kg]	定量限界以下の 地点数	最小値 [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	最大値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]		
						5	50	95
V	2.8E-01	0/67	3.0E-01	4.0E+00	3.5E+01	8.6E-01	2.9E+00	7.7E+00
Cr	1.0E+01	63/67	1.0E+01	1.0E+01	1.3E+01	1.0E+01	1.0E+01	1.0E+01
Mn	4.9E-01	1/67	4.9E-01	1.1E+02	5.2E+02	2.7E+01	9.4E+01	2.3E+02
Co	2.9E-02	1/67	2.9E-02	1.1E+00	5.6E+00	2.2E-01	8.2E-01	2.7E+00
Ni	7.5E-01	18/67	7.5E-01	1.9E+00	1.5E+01	7.5E-01	1.1E+00	5.0E+00
Cu	4.8E-01	0/67	7.6E-01	1.0E+01	1.9E+02	1.7E+00	5.2E+00	3.1E+01
Zn	1.5E+01	6/67	1.5E+01	5.4E+01	3.7E+02	1.5E+01	3.5E+01	1.3E+02
As	3.7E-01	0/67	3.7E-01	1.2E+00	2.3E+01	3.7E-01	7.1E-01	2.1E+00
Se	1.4E+00	55/67	1.4E+00	1.5E+00	4.1E+00	1.4E+00	1.4E+00	1.7E+00
Cd	5.4E-03	1/67	5.4E-03	8.3E-02	4.7E-01	2.3E-02	6.0E-02	2.2E-01
Sn	8.0E-02	1/67	8.0E-02	2.1E-01	5.7E-01	9.6E-02	1.7E-01	5.0E-01
Sb	4.4E-02	1/67	4.4E-02	2.0E-01	5.3E-01	9.5E-02	1.8E-01	3.1E-01
Pb	1.8E-01	1/67	1.8E-01	1.1E+01	1.5E+02	1.7E+00	5.9E+00	3.8E+01
HNO3	定量限界 [mg/kg]	定量限界以下の 地点数	最小値 [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	最大値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]		
						5	50	95
V	3.3E+01	1/67	3.5E+00	6.9E+01	3.1E+02	5.7E+00	4.9E+01	2.2E+02
Cr	1.3E+01	1/67	2.0E+00	3.2E+01	2.2E+02	2.3E+00	2.3E+01	7.1E+01
Mn	1.5E+00	0/67	9.7E+01	6.9E+02	2.1E+03	1.5E+02	4.5E+02	1.8E+03
Co	2.0E+00	0/67	9.0E-01	1.1E+01	4.8E+01	1.4E+00	7.8E+00	2.9E+01
Ni	4.7E-01	0/67	1.3E+00	1.8E+01	1.0E+02	1.6E+00	1.3E+01	5.3E+01
Cu	5.5E+00	0/67	3.5E+00	2.9E+01	1.6E+02	4.7E+00	1.8E+01	1.0E+02
Zn	3.3E+01	0/67	2.6E+01	1.0E+02	2.7E+02	3.5E+01	8.8E+01	2.1E+02
As	3.4E-01	0/67	3.0E-01	9.0E+00	4.3E+01	7.1E-01	4.8E+00	3.5E+01
Se	2.8E+00	0/67	1.2E+00	3.2E+00	2.4E+01	1.3E+00	2.6E+00	7.3E+00
Cd	8.7E-02	0/67	8.2E-02	4.1E-01	1.7E+00	1.1E-01	2.8E-01	1.0E+00
Sn	1.0E+00	0/67	8.2E-02	2.5E+00	8.9E+01	2.0E-01	7.7E-01	2.2E+00
Sb	7.8E-02	1/67	1.9E-02	2.1E+00	6.8E+01	3.3E-02	7.1E-02	3.3E-01
Pb	6.6E-01	0/67	4.2E+00	6.3E+01	7.3E+02	4.7E+00	2.1E+01	2.7E+02

### 3.4.3 上下層の違いによる影響

大気経由の重金属等の表層土壌への沈着・蓄積の影響を明らかにするために、表層・上層・下層各層における土壌中濃度分布の傾向（鉛直方向の分布特性）を解析する。表 3-7 に表層（surface）、上層（upper）、下層（lower）の各試料採取方法別に土壌中濃度の平均値および 5, 50, 95 パーセンタイル値を示す。また、1N 塩酸抽出法による表層・上層・下層土壌中濃度のボックスグラフを図 3-5-1 から図 3-5-6 に示す。x 軸に対数目盛を取り、ボックスは 25, 50, 75 パーセンタイル値を示し、上下のひげは 10, 90 パーセンタイル値を示している。図中の■は平均値を示している。

0.1N 塩酸抽出法による土壌中重金属類の濃度分布は表層・上層・下層について明確な共通する傾向が得られなかったが、バナジウム、銅、スズなどで上層が下層よりやや濃度が高い傾向が見られた。中央値での上下層の比（上層中央値/下層中央値）はバナジウム（1.30）、銅（1.30）、スズ（1.34）であった。1N 塩酸抽出法による土壌中鉛直濃度分布も明確な共通する傾向は見られないが、銅、スズ、アンチモンなどで上層が下層よりやや濃度が高い傾向が見られた。中央値での上下層の比（上層中央値/下層中央値）は銅（1.29）、スズ（1.29）、アンチモン（1.52）であった。硝酸抽出法による土壌中鉛直濃度分布も明確な共通する傾向は見られなかったが、コバルト、カドミウムが下層で高濃度であり、鉛が上層で高濃度という傾向が見られた。中央値での上下層の比（上層中央値/下層中央値）はコバルト（0.71）、カドミウム（0.73）であり、鉛（1.24）であった。鉛直方向の濃度分布を上下層の中央値の比（上層中央値/下層中央値）で比較すると最大で 1.52、最小で 0.73 であり顕著な傾向は得られなかった。米田らが阪神淡路大震災の後に神戸市内において実施した調査研究[3-4]では、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、イットリウム、ストロンチウム、ジルコニウム、カドミウム、アンチモン、セシウム、水銀、鉛の 23 元素を対象元素として求めた硝酸および 0.1N 塩酸抽出法による表層から深さ 20cm までの土壌中重金属垂直分布において、バナジウム、ニッケル、亜鉛、カドミウムなどが表層で顕著に高濃度となる傾向を示した。震災による火災や震災後の廃棄物の野焼きなどによるケミカルフォールアウトが表層土壌に蓄積した可能性が考えられるが、本章の調査においては深さ 5cm までの比較的浅い層の土壌のみを対象としているため、米田らが示したような顕著な傾向は見られなかった。しかし個々の地点、特に高濃度の地点の上下層の濃度分布からフォールアウトによる重金属の表層蓄積が見られる可能性がある。

表3-7 各採取方法による土壤中濃度の比較[mg/kg-soil]

		0.1NHCl				1NHCl				HNO3			
		平均値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]			平均値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]			平均値 [mg/kg]	パーセンタイル値[mg/kg]		
			5	50	95		5	50	95		5	50	95
V	[surface]	1.1E+00	1.9E-01	9.8E-01	2.4E+00	4.0E+00	8.6E-01	2.9E+00	7.7E+00	6.4E+01	5.7E+00	4.3E+01	2.0E+02
	[upper]	7.1E-01	9.1E-02	5.8E-01	1.6E+00	5.2E+00	1.4E+00	3.6E+00	1.2E+01	7.7E+01	8.6E+00	5.4E+01	2.2E+02
	[lower]	6.6E-01	8.8E-02	4.5E-01	1.8E+00	7.2E+00	1.5E+00	4.2E+00	1.7E+01	9.4E+01	8.5E+00	6.7E+01	2.5E+02
Cr	[surface]	6.4E-01	1.2E-01	5.1E-01	2.0E+00	6.2E+00	3.0E+00	6.0E+00	1.0E+01	2.9E+01	2.3E+00	2.3E+01	6.8E+01
	[upper]	4.8E-01	8.8E-02	3.7E-01	1.2E+00	7.2E+00	4.3E+00	6.9E+00	1.1E+01	3.5E+01	2.9E+00	2.7E+01	9.2E+01
	[lower]	4.8E-01	1.0E-01	3.7E-01	1.2E+00	8.2E+00	5.3E+00	8.0E+00	1.2E+01	3.9E+01	3.0E+00	3.3E+01	1.1E+02
Mn	[surface]	9.7E+01	1.7E+01	7.6E+01	2.3E+02	1.1E+02	2.7E+01	9.4E+01	2.3E+02	6.5E+02	1.5E+02	4.5E+02	1.7E+03
	[upper]	9.9E+01	1.4E+01	7.9E+01	2.4E+02	1.5E+02	3.9E+01	1.1E+02	3.5E+02	9.3E+02	2.6E+02	7.4E+02	2.4E+03
	[lower]	1.0E+02	1.9E+01	8.6E+01	2.5E+02	1.7E+02	4.8E+01	1.3E+02	5.0E+02	1.1E+03	3.2E+02	8.4E+02	2.9E+03
Co	[surface]	8.5E-01	1.4E-01	6.6E-01	2.1E+00	1.1E+00	2.2E-01	8.2E-01	2.7E+00	9.8E+00	1.4E+00	7.4E+00	2.6E+01
	[upper]	9.8E-01	9.6E-02	8.2E-01	2.6E+00	1.5E+00	4.3E-01	1.3E+00	3.8E+00	1.3E+01	2.3E+00	8.6E+00	3.4E+01
	[lower]	1.0E+00	1.0E-01	9.1E-01	2.5E+00	1.9E+00	5.4E-01	1.4E+00	5.7E+00	1.6E+01	2.3E+00	1.2E+01	4.1E+01
Ni	[surface]	9.1E-01	1.9E-01	8.0E-01	2.2E+00	1.8E+00	4.3E-01	1.1E+00	5.0E+00	1.7E+01	1.6E+00	1.3E+01	4.2E+01
	[upper]	7.1E-01	1.4E-01	4.9E-01	2.2E+00	2.0E+00	4.9E-01	1.3E+00	5.3E+00	2.1E+01	2.1E+00	1.4E+01	5.8E+01
	[lower]	7.3E-01	9.7E-02	4.8E-01	2.6E+00	2.2E+00	4.4E-01	1.6E+00	5.9E+00	2.6E+01	1.8E+00	1.7E+01	8.6E+01
Cu	[surface]	3.1E+00	1.1E-01	1.6E+00	1.1E+01	1.0E+01	1.7E+00	5.2E+00	3.1E+01	2.6E+01	4.7E+00	1.7E+01	8.6E+01
	[upper]	3.6E+00	6.4E-02	1.7E+00	8.0E+00	6.5E+00	1.6E+00	3.8E+00	1.5E+01	2.8E+01	5.5E+00	1.9E+01	7.9E+01
	[lower]	1.1E+01	1.0E-01	1.3E+00	6.4E+00	6.8E+00	7.5E-01	2.9E+00	2.9E+01	3.4E+01	3.6E+00	2.0E+01	8.9E+01
Zn	[surface]	1.2E+01	8.4E-01	7.5E+00	4.5E+01	5.4E+01	1.1E+01	3.5E+01	1.3E+02	9.7E+01	3.5E+01	8.6E+01	2.1E+02
	[upper]	9.7E+00	2.4E-01	7.0E+00	2.9E+01	4.1E+01	1.3E+01	2.5E+01	6.8E+01	1.1E+02	4.8E+01	1.0E+02	1.9E+02
	[lower]	9.7E+00	2.1E+00	5.5E+00	3.1E+01	2.7E+01	7.9E+00	2.1E+01	8.0E+01	1.3E+02	5.0E+01	1.2E+02	2.5E+02
As	[surface]	2.1E-01	5.9E-02	1.1E-01	2.4E-01	1.2E+00	1.5E-01	7.1E-01	2.1E+00	8.2E+00	7.1E-01	4.8E+00	2.7E+01
	[upper]	1.4E-01	4.8E-02	9.5E-02	3.5E-01	1.4E+00	1.9E-01	7.8E-01	3.1E+00	9.4E+00	9.4E-01	6.5E+00	3.1E+01
	[lower]	1.3E-01	3.8E-02	9.0E-02	3.3E-01	1.1E+00	2.1E-01	6.6E-01	2.7E+00	1.1E+01	7.2E-01	8.6E+00	2.8E+01
Se	[surface]	3.0E-01	2.1E-01	2.9E-01	3.9E-01	1.3E+00	9.0E-01	1.2E+00	1.7E+00	2.7E+00	1.3E+00	2.6E+00	4.5E+00
	[upper]	3.4E-01	2.1E-01	3.0E-01	4.5E-01	1.4E+00	9.9E-01	1.3E+00	2.2E+00	3.0E+00	1.5E+00	2.8E+00	5.9E+00
	[lower]	3.8E-01	2.3E-01	3.1E-01	5.8E-01	1.5E+00	1.1E+00	1.4E+00	2.4E+00	3.1E+00	1.4E+00	3.1E+00	5.2E+00
Cd	[surface]	5.2E-02	1.8E-02	4.5E-02	1.1E-01	8.3E-02	2.3E-02	6.0E-02	2.2E-01	3.8E-01	1.1E-01	2.8E-01	9.5E-01
	[upper]	4.7E-02	1.2E-02	3.9E-02	1.1E-01	7.9E-02	2.3E-02	5.3E-02	1.9E-01	5.0E-01	1.8E-01	4.4E-01	1.2E+00
	[lower]	4.4E-02	1.0E-02	3.2E-02	1.1E-01	7.5E-02	1.9E-02	4.8E-02	2.3E-01	7.1E-01	2.0E-01	6.0E-01	1.7E+00
Sn	[surface]	1.1E-02	1.2E-03	2.5E-03	2.8E-02	2.1E-01	9.5E-02	1.7E-01	5.0E-01	7.9E-01	2.0E-01	7.1E-01	1.9E+00
	[upper]	1.0E-02	8.6E-04	2.6E-03	2.4E-02	2.2E-01	1.0E-01	1.7E-01	4.9E-01	7.9E-01	1.4E-01	8.0E-01	1.5E+00
	[lower]	1.1E-02	8.0E-04	1.9E-03	2.8E-02	2.7E-01	8.3E-02	1.3E-01	5.8E-01	9.8E-01	1.7E-01	7.5E-01	2.1E+00
Sb	[surface]	7.1E-03	1.4E-03	4.5E-03	2.2E-02	2.0E-01	9.6E-02	1.8E-01	3.1E-01	8.4E-02	3.3E-02	6.9E-02	2.2E-01
	[upper]	6.3E-03	1.4E-03	3.3E-03	1.9E-02	1.4E-01	8.0E-02	1.2E-01	2.9E-01	6.4E-02	2.4E-02	4.6E-02	1.6E-01
	[lower]	5.8E-03	1.2E-03	2.7E-03	1.5E-02	1.3E-01	4.7E-02	7.7E-02	3.8E-01	6.0E-02	2.5E-02	4.5E-02	1.4E-01
Pb	[surface]	7.5E+00	3.1E-02	2.5E+00	2.7E+01	1.1E+01	1.7E+00	5.9E+00	3.8E+01	5.0E+01	4.7E+00	2.1E+01	2.1E+02
	[upper]	5.9E+00	4.4E-02	2.5E+00	2.2E+01	1.1E+01	2.6E+00	5.2E+00	4.5E+01	4.6E+01	9.8E+00	2.5E+01	2.1E+02
	[lower]	4.6E+00	3.9E-02	2.1E+00	2.1E+01	9.7E+00	2.0E+00	4.5E+00	4.0E+01	3.4E+01	7.3E+00	2.0E+01	1.2E+02

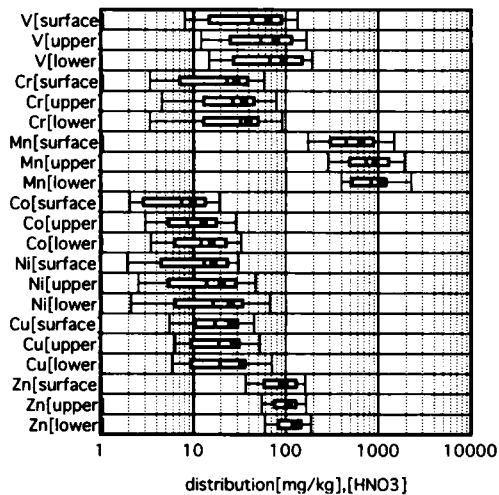


図 3-5-1 重金属類の垂直分布 [HNO3]

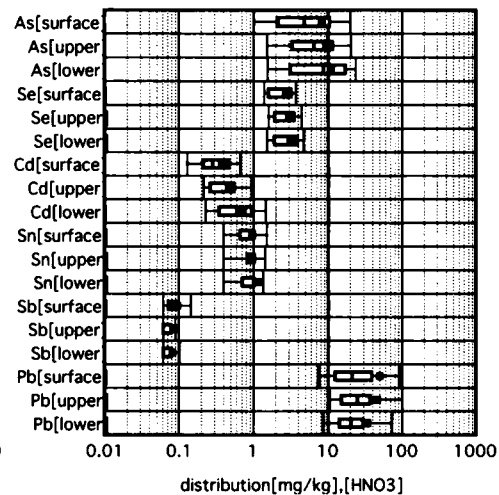


図 3-5-2 重金属類の垂直分布 [HNO3]

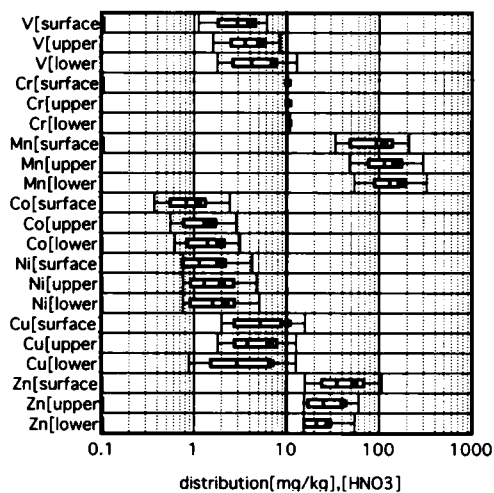


図 3-5-3 重金属類の垂直分布 [1NHCl]

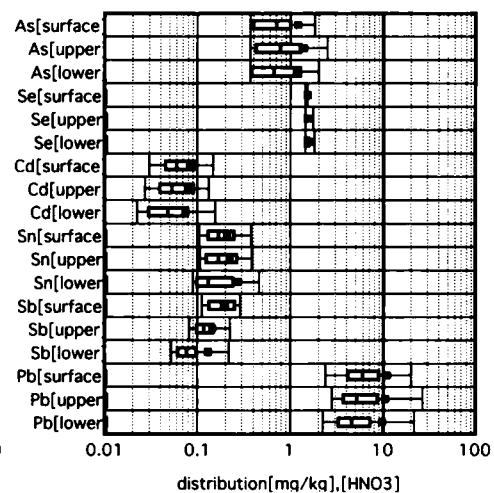


図 3-5-4 重金属類の垂直分布 [1NHCl]

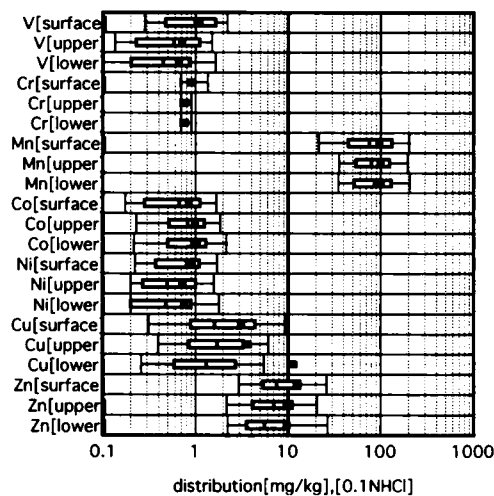


図 3-5-5 重金属類の垂直分布 [0.1NHCl]

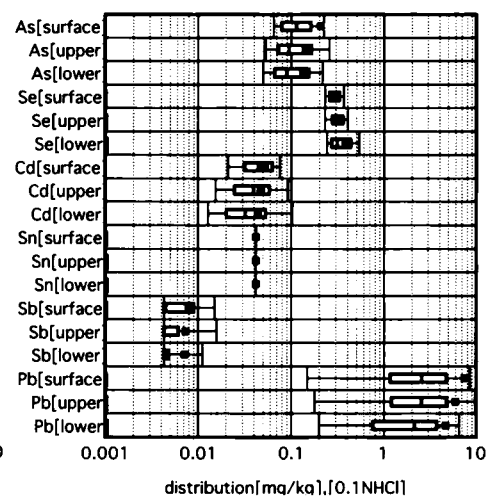
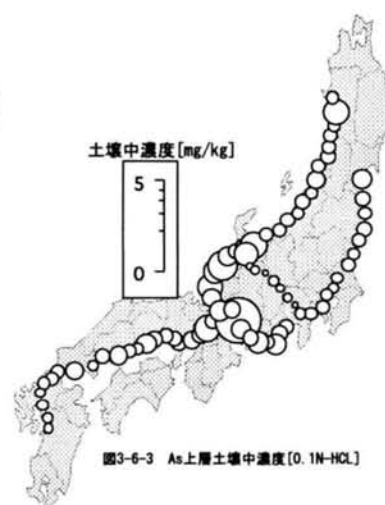


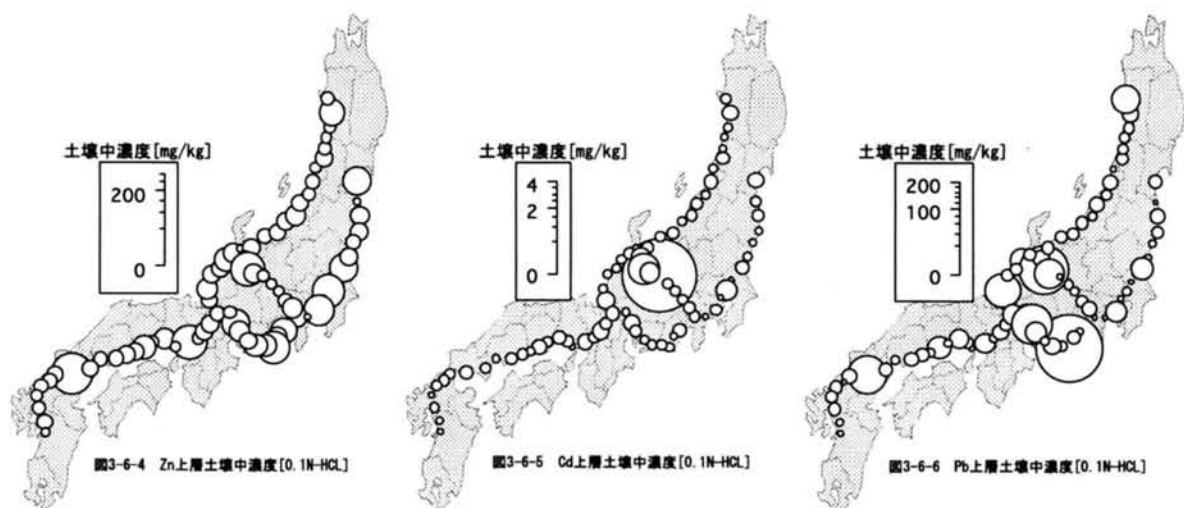
図 3-5-6 重金属類の垂直分布 [0.1NHCl]

塩酸抽出法のうち、中部地方内陸部を含む 75 地点について調査を行った 0.1N 塩酸抽出法による土壌中濃度を地図上にプロットし、地域的な傾向が見られるかを考察する。

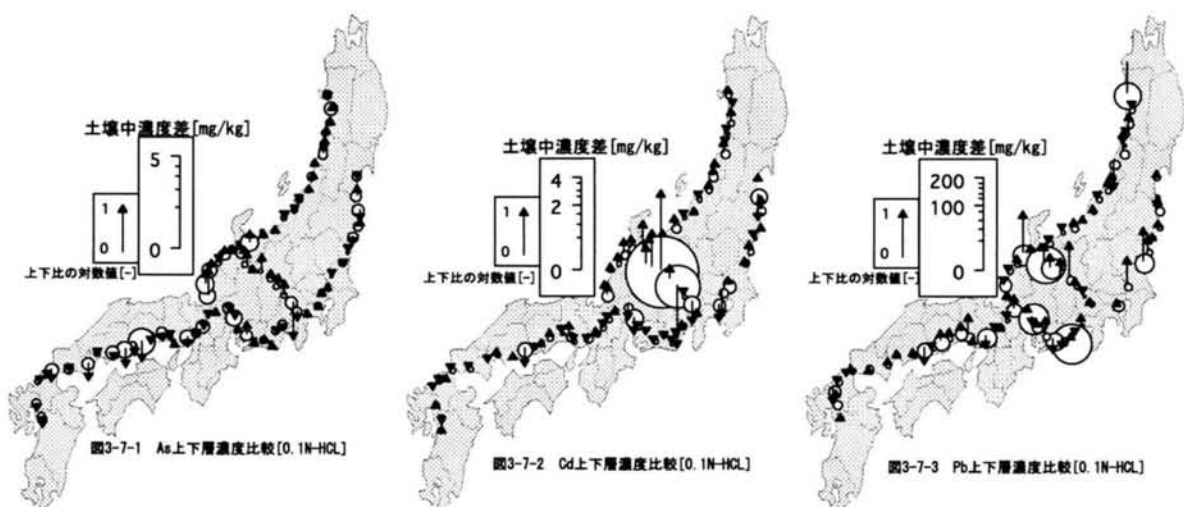
上層土壌中濃度分布について特に顕著な分布の傾向が現れたものを図 3-6-1～図 3-6-6 に示す。図中の円の面積がその地点で採取した公園土壌中濃度値を示している。図 3-6-1, 2 のニッケル、銅などは明らかに工業活動の活発な地域、特に東海工業地域周辺で高濃度となる傾向があり、内陸の農村部では低い濃度を示していた。このような傾向を示す元素として他にマンガンなどがある。これらの元素はその周辺の工業活動による影響が考えられる。逆に砒素は図 3-6-3 に示すように日本海側で高濃度となる傾向が見られた。これについては海塩粒子の影響や中国大陸から西風によって来た汚染物質の影響が考えられる。図 3-6-4, 5, 6 に示すように亜鉛、カドミウム、鉛はある特定の地域で高濃度となっている。これらは汚染源からの拡散が比較的小さいことが原因と考えられる。これら 3 つの図を比較すると高濃度となる位置は必ずしも一致しない。このことは亜鉛、カドミウム、鉛の汚染源が異なっている可能性が考えられる。しかし汚染分布に地域性が現れる原因としてバックグラウンドとしての地質の違いも考えられ、これらのような上層濃度の平面濃度分布のみでは、汚染源特定のための根拠としては弱い。また、ここに図示しなかった他の元素については上層濃度の地域差にはっきりとした傾向が見られず、上層濃度分布のみからでは表層汚染の有無を論じにくい。







上層と下層との濃度差と濃度比の値を、分布図に示して検討した。図 3-7-1, 2, 3 に砒素、カドミウム、鉛の分布図を示す。なお、これらの図において各地点の矢印の長さは濃度比（[上層]/[下層]）の常用対数に比例しており、上向きが正となっている。よって下向きの矢印の地点では下層の方が濃度値が高い。矢印の長さについての凡例では元素毎に、濃度比の常用対数の絶対値を示している。また各地点の濃度差の絶対値を円の面積で表している。図より、砒素は上下層の濃度差が小さく上下層の濃度分布に地域的な傾向は見られなかった。このことから砒素の高濃度地点はフォールアウトによる汚染というよりも地質的要因が強いのではないかと考えられる。カドミウム、鉛はそれぞれ上層濃度が高濃度となっていた地点と上層濃度上昇が大きい地点が一致しており、これらの地点周辺に比較的拡散範囲の小さい汚染源が存在すると考えられる。このように上層と下層の濃度差を比べることは土壌表層への高濃度の有害物質の蓄積を検討するための有効な情報になると考えられる。



上層と下層の濃度分布で特に高濃度の地点が存在しなかった重金属はバックグラウンドとしての土壤中濃度を測定していたと考えられる。一方で高濃度の地点が存在した重金属についてはフォールアウトによる汚染が考えられ、上下層の濃度分布に傾向が見られる。そこで、0.1N 塩酸抽出法（75 地点）、1N 塩酸抽出法（67 地点）、硝酸抽出法（75 地点）の各抽出法について、上層・下層濃度の散布図をグラフに示した。横軸に下層土壤中濃度を取り、縦軸に上層土壤中濃度をとる。両軸ともに同じスケールで表しており、傾き 1 の直線上では上層と下層の濃度が等しいことを示している。

図 3-8-1, 2, 3 に砒素の各抽出方法における上層・下層濃度の散布図を示す。図より、0.1N 塩酸抽出法の濃度分布では高濃度の地点が 1 地点存在し、その地点の上下層の濃度比（上層/下層）は 0.89 であった。このことより 0.1N 塩酸により抽出される砒素は高濃度の地点で上下層どちらにも同程度蓄積している可能性がある。1N 塩酸抽出法の濃度分布では高濃度の 2 地点について上層のほうがやや濃度が大きいのははっきりとした傾向は見られない。硝酸抽出法の濃度分布では高濃度の地点で下層濃度が高いという傾向が見られるが、上層が高いという地点も存在する。図 3-7-1 より、砒素については上層が高いという明らかな傾向が見られないことから、0.1N, 1N 塩酸抽出法の土壤中砒素濃度はバックグラウンドによる影響が大きいと考えられる。硝酸抽出法による土壤中砒素濃度で下層が高くなるのは土壤中の粘土粒子など粒径の細かいものが下層に移動した結果ではないかと考えられる。図 3-6-1, 2, 4 に示すニッケル、銅、亜鉛についても 0.1N, 1N 塩酸抽出法および硝酸抽出法で同様の結果となったのでこれらの元素についてもバックグラウンドの影響が大きいと考えられる。

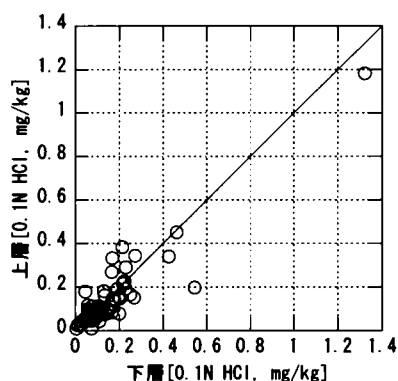


図3-8-1 As上下層濃度分布  
[0.1N HCl]

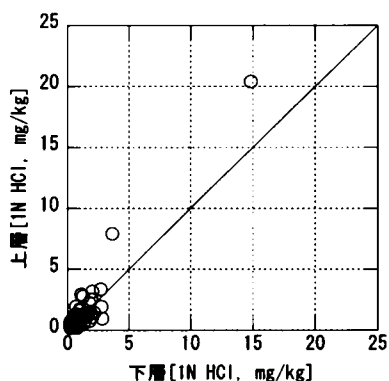


図3-8-2 As上下層濃度分布  
[1N HCl]

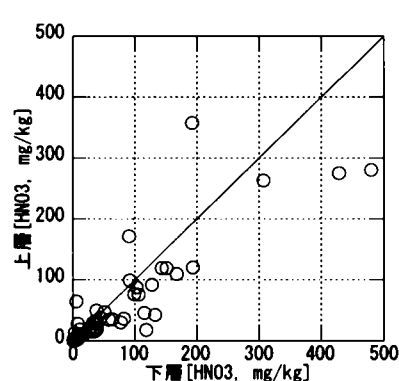


図3-8-3 As上下層濃度分布  
[HNO3]

次にカドミウムの各抽出方法における上層・下層濃度の散布図を図 3-9-1, 2, 3 に示す。0.1N 塩酸抽出法では上層で 2.47mg/kg の地点と下層で 0.86mg/kg の地点が存在し、これら地点は 2000 年に調査した中部地方内陸部の農村地域であった。特に上層が高濃度の地点は 2001 年まで操業していた神岡鉱山の近くであった。図 3-7-2 より、この地点では下層に比べて上層濃度が明らかに高いことから、フォールアウトなどによる人為的汚染が存在すると言える。一方硝酸抽出法では下層がやや濃度が高いという傾向が見られる。この原因

として現在よりも過去において多量の汚染があったものが時間の経過とともに下層に浸透したと考えられる。1N 塩酸抽出法では上下層で同程度に濃度分布するという傾向が明らかとなった。しかし中部地方内陸部について 1N 塩酸抽出法による測定を行っていないため、より高濃度の地点では上層あるいは下層に蓄積する傾向が見られる可能性も考えられる。

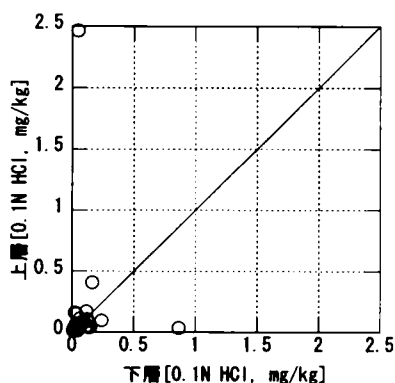


図3-9-1 Cd上下層濃度分布  
[0.1N HCl]

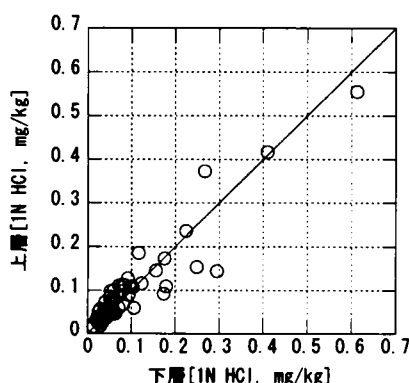


図3-9-2 Cd上下層濃度分布  
[1N HCl]

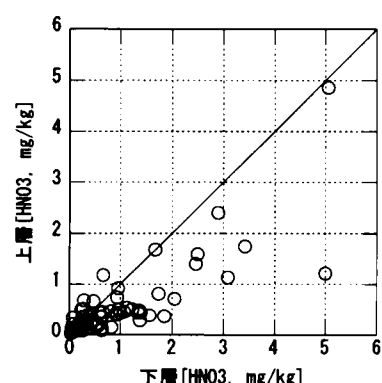


図3-9-3 Cd上下層濃度分布  
[HNO3]

鉛の各抽出方法における上層・下層濃度の分布図を図 3-10-1, 2, 3 に示す。いずれの抽出方法においても高濃度の地点では上層濃度が下層濃度より高いという傾向が見られる。全量分析法に近い硝酸抽出法でも上層濃度が下層濃度より高いことから、自然界にもともと存在している鉛の蓄積よりも大気経路によるフォールアウトによる蓄積が大きいこと、その蓄積がごく表層に存在していることがわかる。この原因として、かつて使用されていた有鉛ガソリンによる大気経路のフォールアウトが今も土壤に蓄積しているのではないかと考えられる。

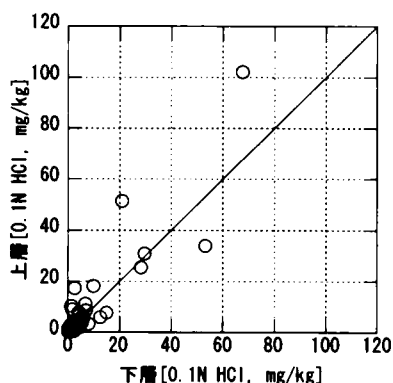


図3-10-1 Pb上下層濃度分布  
[0.1N HCl]

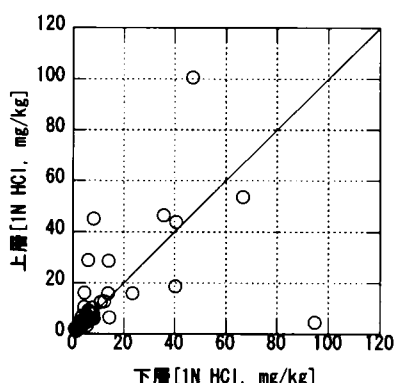


図3-10-2 Pb上下層濃度分布  
[1N HCl]

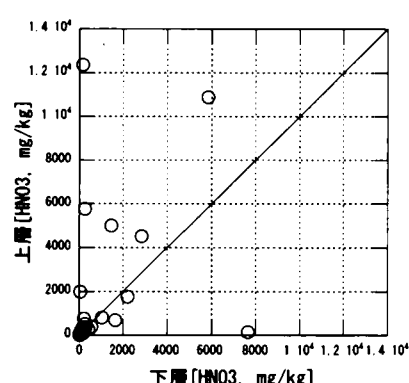


図3-10-3 Pb上下層濃度分布  
[HNO3]

図 3-4-1~14 で表層濃度是对数正規分布に近い濃度分布を示しており、上層濃度と下層濃度についても対

数正規分布と見なすことができる。各元素の上層濃度と下層濃度それぞれの対数値について、相関係数を表 3-8 に示す。図 3-4-2, 9, 11, 12 よりクロム、セレン、スズ、アンチモンの定量限界以下の値が多い抽出法による濃度については相関係数を示していない。各元素について上層濃度の対数値と下層濃度の対数値の間の t 検定（一对の標本による平均の差の検定）を行った。帰無仮説として上下層の濃度の対数値の差が 0 と仮定し、有意水準 5% で棄却されるかを調べた。5% で棄却された場合「95% の確率で濃度の対数値の平均に差がないとは言えない」ことを示す。0.1N 塩酸抽出法ではマンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛で上下層の濃度の対数値に差がないという結果が得られた。1N 塩酸抽出法では砒素のみが上下層の濃度の対数値に差がないという結果が得られた。硝酸抽出法ではクロム、銅、砒素、セレンで上下層の濃度の対数値に差がないという結果が得られた。砒素はどの抽出方法でも有意差が得られないことから、大気経由の表層土壌への蓄積による鉛直方向の濃度分布は現れず、自然由来の様々な形態の含有が多くを占めると推察される。その他の重金属は上下層の濃度の対数値に有意差があると言える。しかし表 3-7 に示すように濃度分布の差は小さく、1N 塩酸抽出法の 50 パーセンタイル値で 0.80~1.52 倍程度である。このことから、表層 5cm の土壌採取方法を非汚染の市街地に適用した場合、鉛直濃度分布のばらつきは十分小さく均質と見なすことが可能である。そして汚染土壌に適用した場合には人為的な汚染以外の自然的原因によるバックグラウンドの鉛直濃度分布のばらつきを均質と見なすことが可能である。従って表層 5cm の土壌採取方法は土壌表層での重金属濃度を把握するための試料採取方法として適した方法であるといえる。

表3-8 上層と下層土壌中濃度の相関係数

	0.1NHCl	1NHCl	HNO3
V	0.80	0.94	0.96
Cr	-	-	0.96*
Mn	0.89*	0.87	0.85
Co	0.86*	0.91	0.94
Ni	0.92*	0.90	0.96
Cu	0.74	0.85	0.90*
Zn	0.80*	0.52	0.80
As	0.81*	0.81*	0.93*
Se	0.94	-	0.87*
Cd	0.82	0.91	0.80
Sn	-	0.79	-
Sb	-	0.76	-
Pb	0.90	0.79	0.72

\*: 平均値に有意な差がないことを意味する

#### 3.4.4 鉛同位体比の測定結果

東アジア大陸からの重金属類の越境移動の影響を解析するために鉛の同位体分析を行った。鉛は 4 つの安定同位体 ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) が存在し、ウランとトリウムの崩壊によって 3 つの安定同位体 ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) を生成する。ウランとトリウムの崩壊速度はそれぞれ一定なので、鉛の同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) および ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) の変化量は過去のウランとトリウムの存在量とその環境の持続時間に依存する。特に  $^{208}\text{Pb}$  はトリウムの崩壊生成物なので、母岩の  $\text{Th}/\text{U}$  の比の違いによって他の同位体と異なる傾向が示される。鉛

鉱物が形成されるとウランとトリウムが分離されるので同位体比は変化しなくなるため、大昔に形成された地質ではウラン・トリウムからの寄与が小さく鉛同位体比 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は小さい。日本列島は中国大陸より新しい時代に形成されたので同位体比は比較的大きくなる。越境移動の要因として中国での石炭使用による鉛が考えられ、石炭中の鉛同位体比や有鉛ガソリン中の鉛の同位体比は鉱物中の鉛同位体比 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) より大きい。これらの鉛同位体は ICP/MS により定量することが可能である。本章では 0.1N 塩酸抽出法および硝酸抽出法による土壌抽出液の鉛同位体比を測定した。

図 3-11-1 と図 3-11-2 に東日本地域の鉛同位体比の測定結果を示す。試料採取地点は表 3-1 に示す 2001 年調査での東日本の 40 地点である。横軸 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) はウラン起源、縦軸 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) はトリウム起源の同位体の割合が多いことを示している。0.1N 塩酸抽出法の結果のほうが同位体比のばらつきが大きいという傾向が見られた。土壌粒子表面に吸着している鉛は土壌母岩と比較して多様な起源を持つと考えられる。0.1N 塩酸抽出法の結果では鉛同位体比 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) を各採取方法の中央値と比較すると、表層 (2.08)、上層 (2.05)、下層 (2.09) という結果が得られた。硝酸抽出法の結果では表層の同位体比 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) がやや高い傾向が見られ、各採取方法の中央値と比較すると表層 (2.06) 上層 (2.05)、下層 (2.04) という結果が得られた。このため大気経由で地表面に土壌とは別の同位体比を持つ粒子が降下した可能性が考えられる。

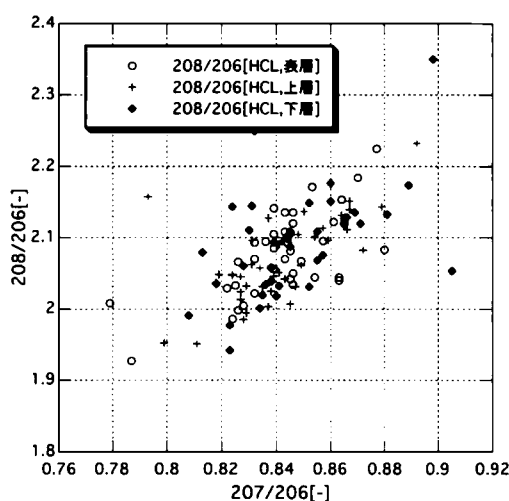


図3-11-1 鉛同位体比[0.1NHCL]

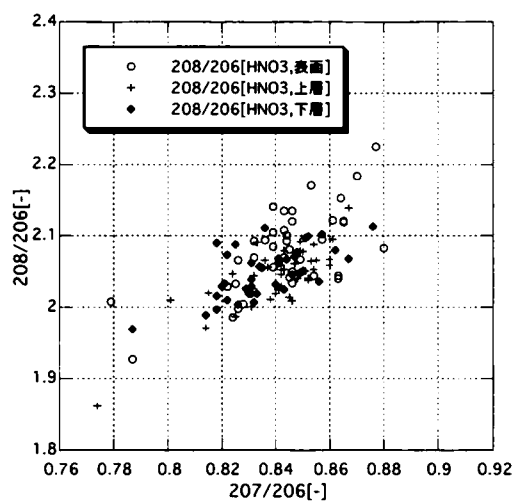


図3-11-2 鉛同位体比[HNO3]

#### 3.4.5 土壌構成主要元素の測定結果

公園土壌を構成する主要元素を蛍光 X 線分析および有機炭素計で測定した。2001 年および 2002 年に調査した 67 地点の公園の表層土壌の平均値を図 3-12 に示す。図より、土壌を構成する主要元素は酸素 (44%)、ケイ素 (34%)、アルミニウム (6.3%)、カルシウム (3.6%)、鉄 (3.5%)、カリウム (3.1%)、ナトリウム

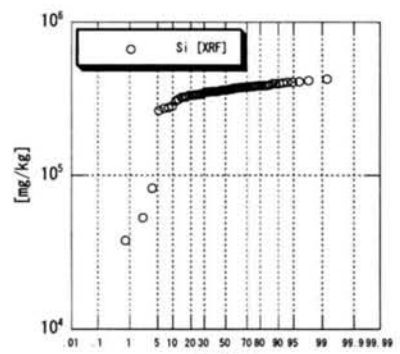
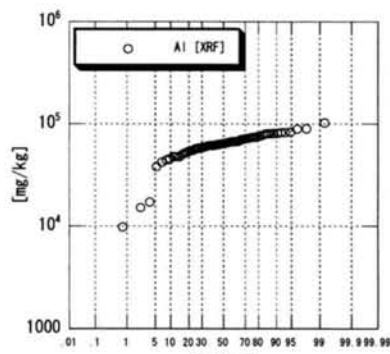
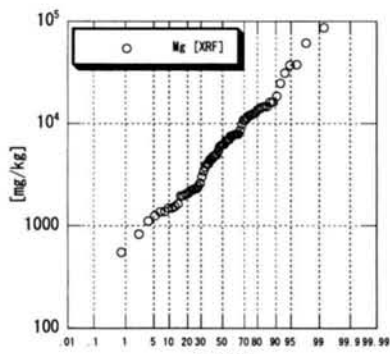
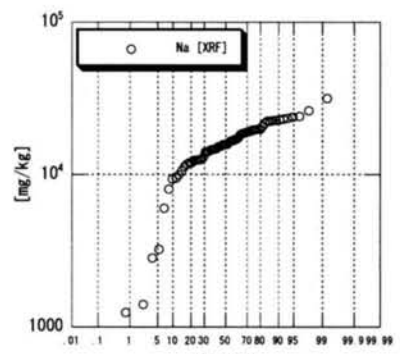
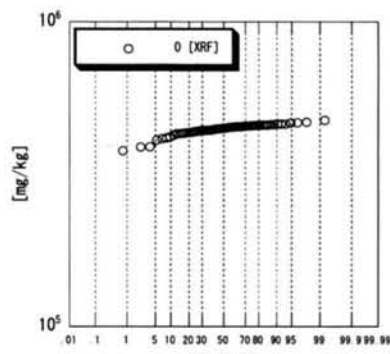
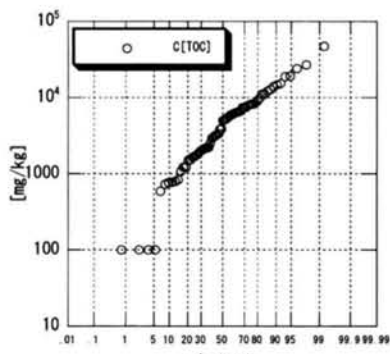
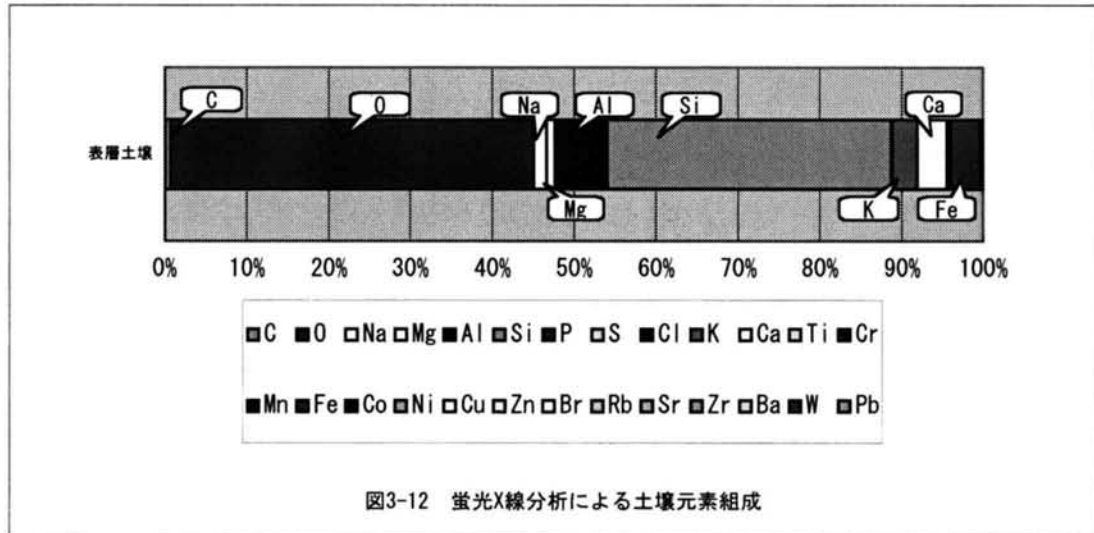
ム（1.5%）、マグネシウム（1.0%）となった。これらの主要元素と含有量基準が設定された重金属類の関連性を解析する。含有量基準物質としてクロム、銅、砒素、セレン、カドミウム、鉛を対象とした。土壤中主要元素として炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄とした。炭素については有機炭素計の測定結果を用いた。酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄は蛍光 X 線分析の測定結果を用いた。クロムについては ICP/MS-硝酸抽出法の測定結果を用い砒素、カドミウム、アンチモン、鉛については ICP/MS-1N 塩酸抽出法の測定結果を用いた。すべての元素の存在量を土壤中[mg/kg-soil]=[ppm]に変換した。

図 3-13-1～図 3-13-10 に主要元素（炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄）の濃度分布を示す。これらの元素は対数正規分布に近い濃度分布特性を有している。対数正規分布から大きく外れた地点としてアルミニウムとケイ素で低濃度の 3 地点とカルシウムで高濃度の 3 地点が一致しているため、この地点を除いて単回帰分析を行う。変数として各元素の土壤中濃度の対数値を用いた。

表 3-9 に単相関係数を示す。表中の灰色の箇所は単回帰式の p 値が 0.01 以下であることを示す。p 値が 0.01 以下の場合 99%以上の確率で相関がないとは言えないことを示す。表から単回帰による回帰分析により相関が得られた主要元素の組み合わせを示す。図 3-12 より主要元素の平均のうち酸素とケイ素で全体の 8 割以上を占めている。酸素はケイ素（0.81）、カリウム（0.59）と正の相関を持ち、マグネシウム（-0.74）、アルミニウム（-0.58）、カルシウム（-0.65）、マンガン（-0.75）、鉄（-0.81）と負の相関を持つ。ケイ素はカリウム（0.52）と正の相関を持ち、マグネシウム（-0.65）、アルミニウム（-0.77）、カルシウム（-0.54）、マンガン（-0.70）、鉄（-0.73）と負の相関を持つ。酸素やケイ素の含有の多い土壌はマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガンの含有量が少ないという結果が得られた。酸素とケイ素は強い正の相関（0.81）を持つため、主要元素は酸素・ケイ素とマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄などの土壌中主要金属に分けることができる。炭素は他の主要元素と相関を持たず、ナトリウムもカルシウム（0.64）を除いて主要元素と相関を持たないため別とする。

単回帰による回帰分析により有意な相関が得られた元素の組み合わせを示す。酸素・ケイ素と負の相関を持つ元素としてクロム、セレン、カドミウムが挙げられる。クロムはマグネシウム（0.79）、カルシウム（0.33）、マンガン（0.47）、鉄（0.64）と正の相関を持つ。セレンはマグネシウム（0.57）、アルミニウム（0.38）、カルシウム（0.36）、マンガン（0.51）、鉄（0.59）と正の相関を持つ。カドミウムはマンガンの（0.65）と正の相関を持つ。マグネシウム・カリウム・カルシウム・マンガン・鉄などの主要元素の土壌中の存在形態（酸化物、硫化物、有機物態など）を本章の蛍光 X 線分析結果から推定することはできないが、これらの土壌中主要金属類がクロム、セレン、カドミウムの蓄積に関与していると考えられる。砒素はマグネシウム（0.35）と正の相関を持つが土壌での蓄積に土壌中主要金属の影響は弱いと考えられる。鉛はいずれの主要元素とも正の相関を持たないことから、鉛の蓄積に特定の元素の関与があるとは言えない。含有量基準のある物質は自然界に元々存在しているため、外部からの蓄積だけでなく母岩の構成元素である可能性も考えられる。し

かしクロムを除き 1N 塩酸抽出法による土壤中濃度を用いて解析しているため、セレン、カドミウムの蓄積は土壤中主要元素による影響が考えられる。



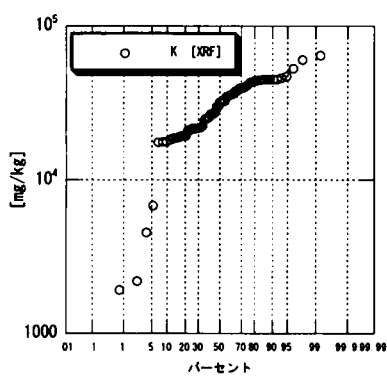


図3-13-7 対数正規分布プロット(K)

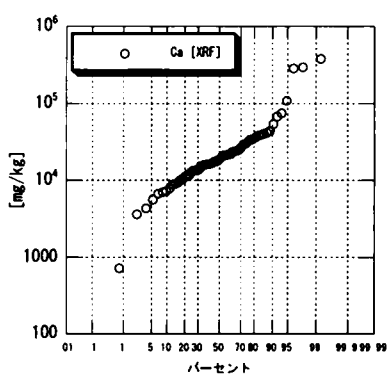


図3-13-8 対数正規分布プロット(Ca)

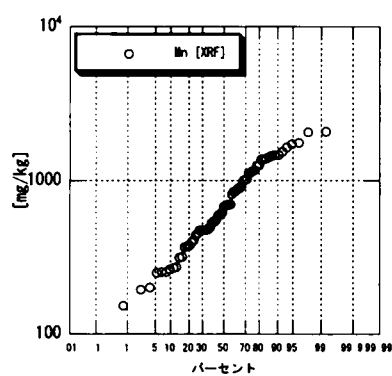


図3-13-9 対数正規分布プロット(Mn)

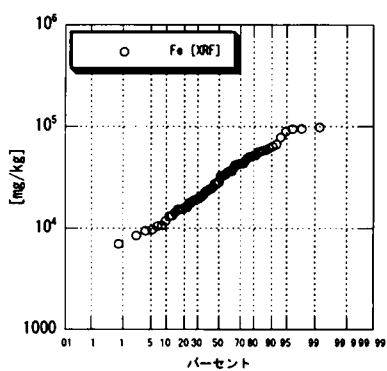


図3-13-10 対数正規分布プロット(Fe)

表3-9 土壤中主要元素と汚染物質の単相関係数

	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Cr	As	Se	Cd	Pb
	[TOC]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[XRF]	[HNO3]	[1NHCl]	[HNO3]	[1NHCl]	[1NHCl]
C[TOC]	1.00														
O[XRF]	-0.04	1.00													
Na[XRF]	0.18	-0.32	1.00												
Mg[XRF]	0.06	-0.74	0.02	1.00											
Al[XRF]	-0.16	-0.58	0.12	0.42	1.00										
Si[XRF]	0.03	0.61	-0.14	-0.65	-0.77	1.00									
K[XRF]	0.04	0.59	0.12	-0.77	-0.27	0.62	1.00								
Ca[XRF]	0.25	-0.85	-0.64	0.48	0.18	-0.54	-0.43	1.00							
Mn[XRF]	0.04	-0.75	-0.05	0.77	0.60	-0.70	-0.62	0.42	1.00						
Fe[XRF]	-0.03	-0.61	-0.04	0.90	0.85	-0.33	-0.32	0.06	0.87	1.00					
Cr[HNO3]	0.05	-0.48	-0.07	0.79	0.14	-0.38	-0.64	0.33	0.47	0.64	1.00				
As[1NHCl]	0.24	-0.07	-0.40	0.85	-0.05	-0.07	-0.24	-0.14	0.29	0.29	0.38	1.00			
Se[HNO3]	-0.03	-0.90	0.11	0.57	0.38	-0.62	-0.54	0.36	0.51	0.59	0.68	0.28	1.00		
Cd[1NHCl]	0.13	-0.63	-0.03	0.53	0.47	-0.59	-0.47	0.36	0.66	0.65	0.54	0.28	0.72	1.00	
Pb[1NHCl]	0.11	-0.13	-0.40	0.34	0.16	-0.12	-0.31	-0.16	0.39	0.40	0.46	0.51	0.47	0.48	1.00

p値<0.01



### 3.5 事業所等からの重金属類の排出

#### 3.5.1 曝露・リスク評価大気拡散モデル [3-12]

工場や事業所などから大気へ排出された重金属類が、地表面に降下して一般市街地の公園土壌に蓄積している可能性が考えられる。これら工場や事業所などの人間活動による市街地公園土壌への汚染の影響を解析するためには、排出された重金属類の環境中濃度を推定するモデルが必要となる。本研究では工場や事業所などから排出された化学物質の環境濃度を推定するモデルとして産業技術総合研究所が開発し、公開した曝露・リスク評価大気拡散モデル (AIST-ADMER: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology-Atmospheric Dispersion Model for Exposure and Risk Assessment) [3-12] を用いた。ADMER により推定された重金属類の大気中濃度及び沈着量と日本国内で採取した公園土壌の重金属濃度をもとに人間活動の影響を解析する。ADMER の特性を以下に要約する[3-12]。

##### (1) 時空間分解能

PRTR の対象になっている化学物質のように広範囲に使用されている化学物質の環境を経由した曝露を総合的に管理するためには、発生源の種類とその空間配置と密度を反映でき、長期的な曝露を評価できるモデルが必要である。化学物質の環境濃度推定に現在最もよく用いられているモデルの一つは Mackay の Fugacity モデルに代表されるマルチコンパートメントモデルである。このモデルでは多くの場合、環境を構成する各媒体が単一のコンパートメントで表現されているため、地域分布や時間濃度変動などの細かい分布状況を知ることができない。これに対して従来型の大気汚染物質の濃度予測で広く用いられているのが工場等の単一点源や道路(線源)からの定常拡散を計算する解析モデル(プリューム・パフモデル)である。プリューム・パフモデルでは個別の汚染源の評価には適しているが多種多様な発生源を考慮する広域濃度分布の予測にはあまり適していない。

##### (2) 操作性

精緻なオイラー型の 3 次元グリッドタイプのモデルとして米国 EPA の Model-3 などがある。このタイプのモデルは、予測精度は期待できるが構造が大変複雑になっている。精緻なモデルの性能を十分に生かすにはそれに見合った精度の入力データが必要であり、化学物質を対象にする場合、十分な精度の発生源データが入手できることはほとんどない。したがってモデルの構造が理解しやすく、特別な計算機を導入することなく簡単な操作で、ある程度満足行く結果が得られるモデルが必要である。ADMER は Windows アプリケーションソフトとして無償で公開されており、プログラミング言語に関する知識及びコンパイラなどのソフトウェアを必要としないため、数値モデル解析の専門家でなくても利用可能である。また複数物質や複数の条件での計算も簡便にこなすため比較的短時間で計算が終了する。計算結果を可視化する機能も実装している。

##### (3) 入力データセット

大気拡散モデルの場合、発生源データ、気象データおよび物質固有のパラメータ(分解、沈着定数など)などの入力データセットが必要となる。広域での評価に用いるグリッドタイプのモデルでは、これらの入力データのグリッドへの割り当てや内外挿操作などが必要となる。ADMER ではグリッドデータ化する機能を実

装している。

### 3.5.2 モデルの構造 [3-13]

ADMER モデルの構造を示す[3-13]。ADMER では気象階級に区分された気象条件毎に拡散計算を行い、その各気象区分の月単位出現頻度の重み付け平均値として期間平均値（月間平均値など）を算出している。

移流・拡散過程のスキームとしては、混合層以下を均一濃度とする2次元プルーム・パフモデル{3-1}{3-2}を用いている。水平方向には5×5kmの解像度での計算を行い、解析領域内のすべての発生源メッシュから当該メッシュへの寄与を計算し、重ね合わせることで濃度を推定している。

(1) パフモデル（風速 1m/sec 未満）

$$C_0 = \int_0^T \frac{q}{2\pi\sigma_y^2 h} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma_y^2}\right) dt \quad \{3-1\}$$

ここで $q$ は排出強度、 $h$ は鉛直混合高さ[m]、 $\sigma_y$ は拡散幅[m]である。 $\sigma_y$ は $\alpha$ を比例係数、 $t$ を移流時間として{3-2}で与えられる。

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + \alpha t \quad \{3-2\}$$

なお、 $\alpha$ は大気安定度により変化するため、ターナーの線図の値を用いて設定した[3-14]。パフ式における拡散時間 $T$ は4時間としている。

(2) プルームモデル（風速 1m/sec 以上）

$$C_0 = \frac{q}{\sqrt{2\pi}\sigma_y U h} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad \{3-3\}$$

ここで $q$ は排出強度、 $U$ は風速、 $h$ は鉛直混合高さ、 $\sigma_y$ は拡散幅である。 $\sigma_y$ は $\sigma_{yp}$ をパスキル線図による拡散幅、 $x$ を風下距離、 $\sigma_{wd}$ を風向変動の標準偏差として式{3-4}で与えている。

$$\sigma_y = \tan(\sigma_{wd}) \cdot x + \sigma_{yp} + \sigma_{y0} \quad \{3-4\}$$

$\sigma_{wd}$ については、関東地方の4時間風向変動を1年間解析した結果、風向変動に関して大気安定度や時間帯等との明確な相関が得られなかったため、その平均値として一律に20度と仮定している。なお、プルームモデルにおける拡散範囲は、パフの場合と同様に4時間に相当する距離で打ち切っている。各発生源メッシュ毎に、拡散計算により周辺のメッシュ点（メッシュ中央とする）での濃度を気象条件毎に計算し、4時間平均値を得た。月平均や年平均濃度は気象条件毎の出現頻度を用いて次式で計算した。

$$C_m = \sum_{i,j,k} C_{i,j,k} \rho_{i,j,k} \quad \{3-5\}$$

### 3.5.3 気象条件

計算に用いる気象階級区分は以下のように設定している[3-12]。

(1) 風向（16方向）

- (2) 風速 (5 段階 : 0~<1、1~<3、3~<5、5~<8、 $\geq 8$ m/sec)
- (3) 大気安定度 (6 階級 (鉛直混合高さ m) : A(600m)、B(500m)、C(400m)、D(200m)、E, F, G=70m)
- (4) 時間帯 (6 区分 (4 時間毎に平均) : 早朝 (4~8 時)、午前 (8~12 時)、午後 (12~16 時)、夕刻 (16~20 時)、夜 (20~0 時)、深夜 (0~4 時))

各メッシュにおける風向、風速は、AMeDAS 局のデータを用いて距離の逆二乗の関数で重み付けする客観解析法により全計算メッシュに内外挿を行っている。ADMER ではアメダスの観測年報 (CD-ROM 版) から上記のように集計された気象データセットを作成している。大気安定度の推定についてはパスキルの安定度階級分類を基本としている。本章では AMeDAS 局の地表風速データと、各気象官署の全天日射量および雲量を用いて大気安定度を決定する手法を用いている。AMeDAS 局および気象官署のデータは客観解析法により全メッシュに内外挿して各メッシュの安定度を求めている。風速に AMeDAS データを用いることにより気象官署データのみを用いる場合に比較して地域分解能をよくすることが可能である。

本研究ではアメダス観測年報 2001 年[3-15]を用いた。

#### 3.5.4 PRTR データ

PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)とは、有害性のある多種多様な化学物質がどのような発生源からどのくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかを把握し、集計して公表する仕組みである。日本では平成 11 年 (1999 年)「特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律」により制度化されており、現時点では平成 13 年および平成 14 年の集計結果が公表されている[3-16]。PRTR 制度に登録されている事業所には鉱業、製造業、電気・ガス・熱供給・水道業、卸売業、サービス業、廃棄物処分業、研究機関などの多種多様な業種が含まれている。対象事業者は従業員数が 21 人以上で、使用する原材料に含まれる対象物質の含有量が 1 質量% (特定第一種は 0.1 質量%) 以上、対象物質の年間取扱量が 1 トン/年 (特定第一種は 0.5 トン/年) 以上のものである。

PRTR に登録されている特定第一種指定化学物質 (354 種類) のうち重金属類 17 種類の規制現況を表 1-3 にまとめた。このうちバナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛の 13 種類を推定沈着量および土壌中濃度の解析対象とする。本章の土壌汚染調査で測定対象としなかったモリブデン、バリウム、銀は除いた。また水銀については土壌汚染調査の結果、定量限界以下の値が多かったため解析対象から外した。これらの重金属は化合物で登録されているが、元素あたりの排出量で算出されている。

推定に用いた PRTR データの概要を表 3-10 に示す。届出事業者数は第一種指定化学物質を使用している事業所の数である。大気排出事業者数はそのうち大気排出を行っている事業者数を示す。大気排出最大値は大気排出を行っている事業所のうち最大の排出量を示している。大気排出総量は全事業所からの大気への排出量の総計を示している。大気排出総量の大きい順に、鉛>銅>亜鉛>マンガン>クロム>ニッケル>砒素>アンチモン>モリブデン>セレン>カドミウム>バリウム>コバルト>バナジウム>水銀>スズ>銀となっ

ている。ただし本章ではニッケルとニッケル化合物の和をニッケルとし、クロム及び 3 価クロム化合物と 6 価クロム化合物の和をクロムとして評価することとする。事業所からの重金属の排出の影響を把握することを目的とするため、届出外排出量については本章の解析では含めていない。ADMER では排出量を時間帯（6 区分（4 時間毎に平均）：早朝（4～8 時）、午前（8～12 時）、午後（12～16 時）、夕刻（16～20 時）、夜（20～0 時）、深夜（0～4 時））ごとに設定できるが、稼働時間帯などのデータが得られなかったため各時間帯で均等に排出するものと仮定した。

表3-10 第一種指定化学物質総括表 文献[3-16]

物質名	届出事業者数	大気排出事業者数	大気排出最大値[kg/yr]	大気排出総量[kg/yr]
亜鉛の水溶性化合物	2609	102	12000	36450
アンチモン及びその化合物	424	51	3100	8283
カドミウム及びその化合物	2256	58	730	2347
クロム及び3価クロム化合物	2783	82	8200	23368
6価クロム化合物	2950	65	180	1169
五酸化バナジウム	41	7	500	773
コバルト及びその化合物	255	34	560	1137
水銀及びその化合物	2153	19	72	305
有機スズ化合物	114	14	66	189
セレン及びその化合物	2157	13	3400	5021
銅水溶性塩（銅塩を除く。）	2448	34	18000	40912
鉛及びその化合物	3265	268	7800	54275
ニッケル	560	43	810	1340
ニッケル化合物	889	78	4000	11481
砒素及びその無機化合物	2245	33	4600	11688
マンガン及びその化合物	2811	91	9100	35780
総計	27960	992		

### 3.5.5 パラメータの設定

ADMER で設定可能なパラメータは、分解係数[1/sec]、乾性沈着速度[m/sec]、バックグラウンド濃度[g/m<sup>3</sup>]、洗浄比[-]である。重金属類は分解による消失がないことから分解係数を 0.0[1/sec]と設定した。乾性沈着速度はガス状物質の場合 0[m/sec]となる。重金属類は大気中で主に浮遊粒子状物質 SPM 中に存在していることから  $1.0 \times 10^{-3}$ [m/sec]と設定した[3-17]。バックグラウンド濃度は 0.0[g/m<sup>3</sup>]と設定した。洗浄比は（降水中濃度/大気中濃度）[-]の比で表される。ガス状物質では洗浄比は小さく、浮遊粒子状物質では洗浄比は大きくなる。カドミウム、銅、マンガン、鉛、亜鉛については表 3-11[3-18]のデータより、2000、2002、2003 年の平均値を用いた。その他の元素については表 3-11 の元素の平均値から算出した平均値 134.9[-]を洗浄比として用いた。

表3-11 微量元素の洗浄比 文献[3-18]

年	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	平均値
2000	87	109	164	87	116	112.6
2002	194	137	232	105	180	169.6
2003	108	139	137	119	109	122.4
平均値	129.7	128.3	177.7	103.7	135.0	134.9

### 3.5.6 大気中濃度推定結果

ADMER では日本全国を計算範囲とした場合、ADMER 用の気象データを作成できないため、図 3-14-1 から図 3-14-3 に示す 3 つの地域（東日本地域、中部地域、西日本地域）に分割してそれぞれの計算範囲において気象データおよび PRTR 排出データを用いて沈着量分布を推定した。重複している富山県、岐阜県、愛知県、兵庫県については図 3-14-2 の中部地域の沈着量計算範囲を用いた。

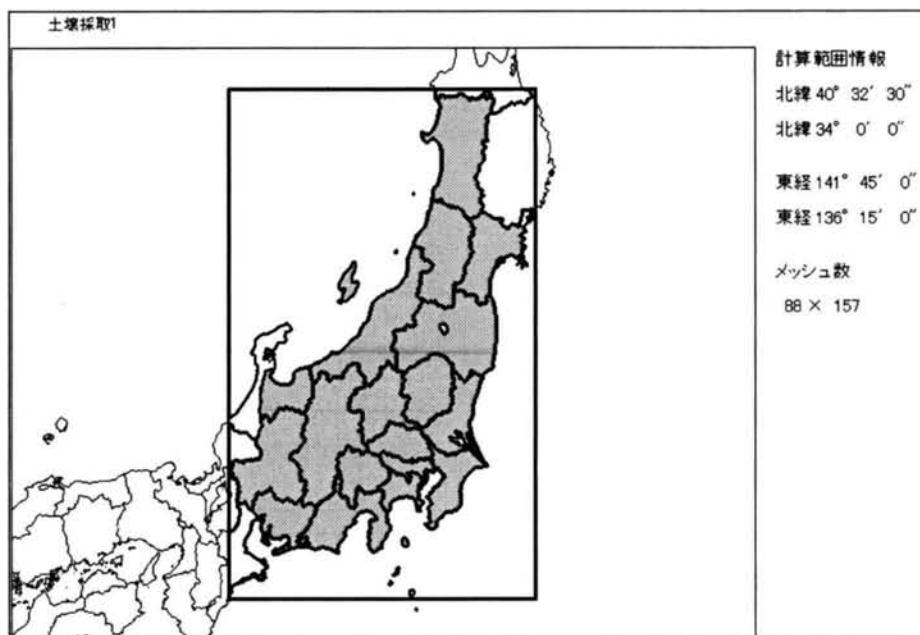


図 3-14-1 沈着量計算範囲（東日本地域）

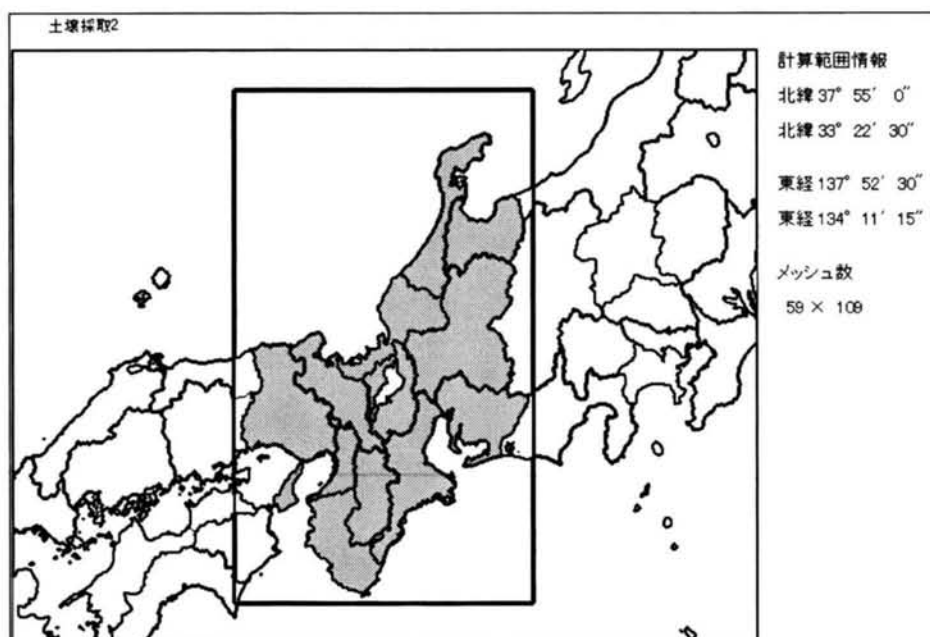


図 3-14-2 沈着量計算範囲（中部地域）

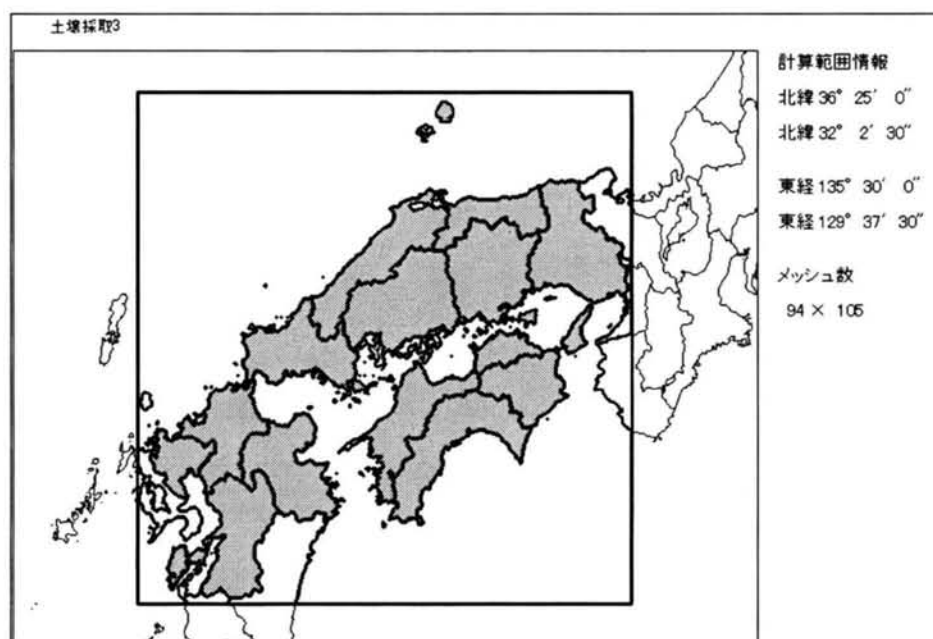


図 3-14-3 沈着量計算範囲（西日本地域）

計算例として 2001 年の一年間における西日本地域のクロムの排出量、大気中濃度の推定結果、全沈着量の推定結果を図 3-15-1～図 3-15-3 に示す。図 3-15-1～図 3-15-3 では排出量、大気中濃度、全沈着量の濃度の階級を対数で 7 段階に割り振り図示している。図 3-15-1 に事業所からのクロムの大気への排出量[g/sec]を示す。排出源は点源とし、クロムを大気に排出している事業所が所在するメッシュにその排出強度を示している。図 3-15-2 に事業所から排出されたクロムの移動・拡散による大気中濃度[g/m<sup>3</sup>]の推定結果を示す。各メッシュについて排出源から移動・拡散していくクロムの大気中濃度の一年間の平均値を示している。図 3-15-3 に全沈着量（乾性沈着+湿性沈着）[g/m<sup>2</sup>/sec]の推定結果を示す。図より、大気中濃度と全沈着量はほぼ同様の分布をしており、排出源を中心として距離が離れるに従い濃度が減少していく傾向が見られる。

事業所から排出された重金属の大気中濃度の推定結果を検証する。検証データとして平成 13 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果[3-19]を用いる。モニタリングの対象物質は 19 物質でありそのうち金属類は 6 物質（水銀およびその化合物、ニッケル化合物、砒素およびその化合物、ベリリウムおよびその化合物、マンガン化合物、クロムおよびその化合物）である。本章ではニッケル、砒素、マンガン、クロムについて大気中濃度の推定結果とモニタリング結果による検証を行う。表 3-12 に検証結果を示す。モニタリング地点（一般環境、排出源周辺、沿道）により多少の変化は見られるが、重金属の大気中実測濃度は平均値でクロム（5.5～11[ng/m<sup>3</sup>]）、砒素（1.7～2.4[ng/m<sup>3</sup>]）、ニッケル（5.2～9.7[ng/m<sup>3</sup>]）、マンガン（28～34[ng/m<sup>3</sup>]）である。モデルの推定結果は平均値でクロム（0.17[ng/m<sup>3</sup>]）、砒素（0.064[ng/m<sup>3</sup>]）、ニッケル（0.057[ng/m<sup>3</sup>]）、マンガン（0.26[ng/m<sup>3</sup>]）である。大気中濃度推定結果と一般環境のモニタリング結果とを比較するとクロムで 3.2%、砒素で 3.9%、ニッケルで 1.1%、マンガンを 0.94%であり、重金

属による大気汚染のうち事業所からの排出によるものは全体の 0.94～3.9%程度であることが明らかとなった。そのほかの排出源として届出外排出量によるものが考えられ、自動車などの移動体によるものが大きいと思われる。また、日本国外からの越境移動による影響も考えられる。

伏見ら[3-20]は ISCLT モデル（米国環境保護局開発、AIST-ADMER と構造が似ている）を用いて PRTR データの検証を行っている。ベンゼンを例として PRTR データと ISCLT モデルを用いた大気中濃度の予測値は実測データの 10～22%（平均 16%）と大幅に過小となった。バックグラウンド濃度と PRTR データが過小であることが過小予測の主な原因として考えられ、これらを改善することによりほぼ実測値を再現することができている。現在のところ重金属類について日本全域のこれらのデータは得られていない。PRTR データにおいても届出外排出量のうちのどのくらいの割合が大気中に放出されているか、地域によりどの程度の差が現れるのかなどは明らかにされていない。また、本章で検証に用いた有害大気汚染物質の大気環境モニタリングでは一般環境中について 186～204 地点で行われているが、全地点で月一回のモニタリングを行えなかったため年平均値としての代表性に留意する必要があることが指摘されている[3-19]。以上のことから、PRTR データの精度を向上させる方向として自動車などの移動体を含む届出外排出量を大気について各メッシュに設定可能にすることや、大気環境モニタリングによりバックグラウンド濃度を設定することで、モデルの精度は向上すると思われる。本章では PRTR 制度に登録された事業所のみを対象として推定した大気中濃度および沈着量を用いて土壌中濃度への寄与を解析することにする。

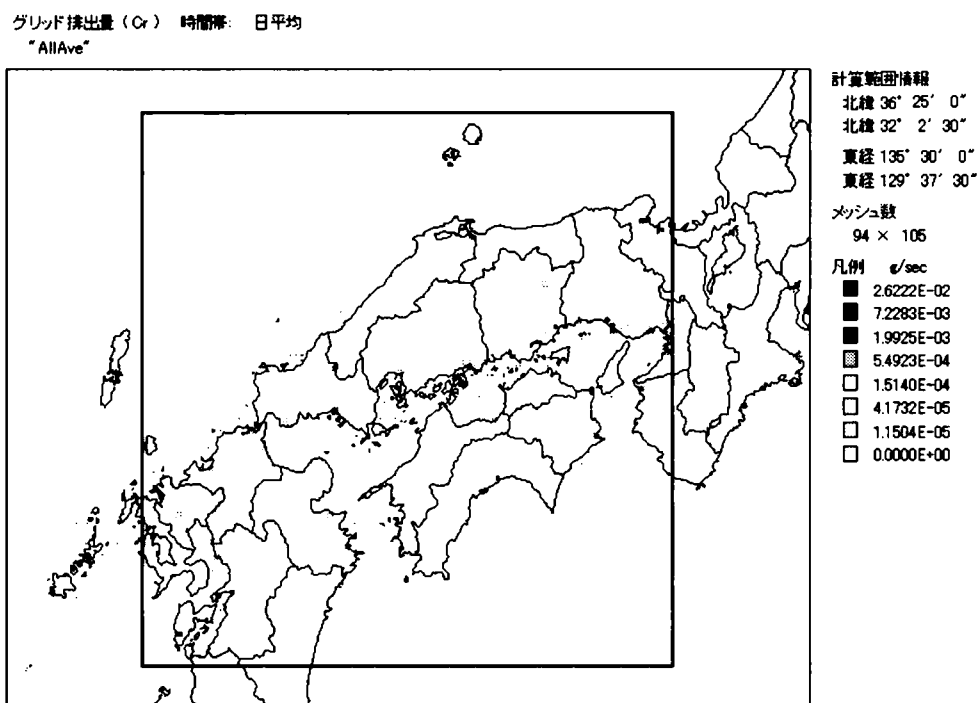


図 3-15-1 Cr の排出量（西日本地域）

大気中濃度 (Cr) 2001年1月～2001年12月の平均 時間帯: 日平均  
 "Cr+Cr2001"

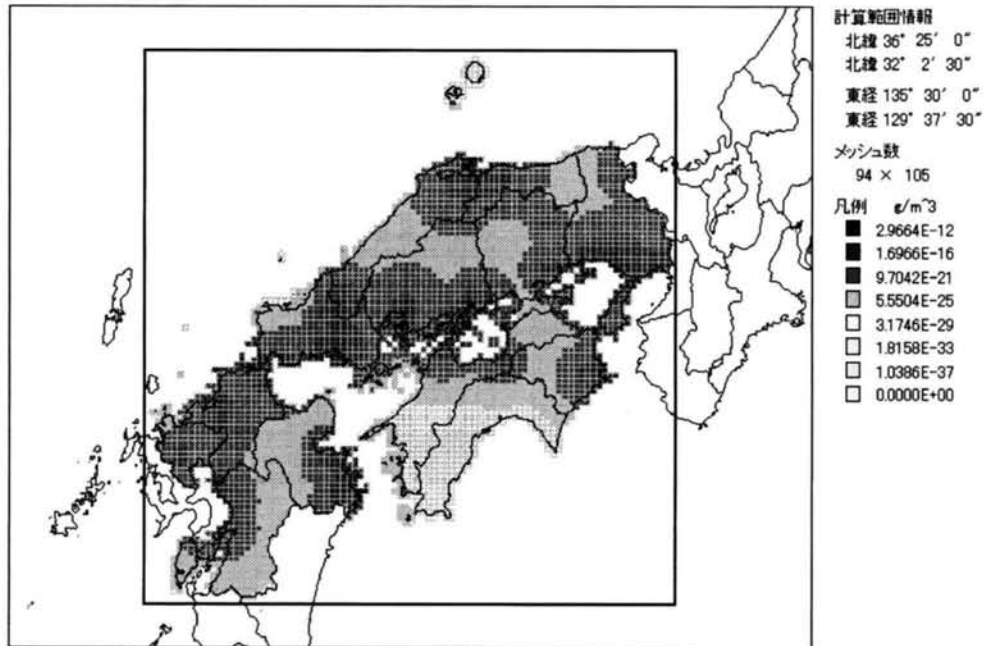


図 3-15-2 Cr の大気中推定濃度 (西日本地域)

全沈着量 (Cr) 2001年1月～2001年12月の平均 時間帯: 日平均  
 "Cr+Cr2001"

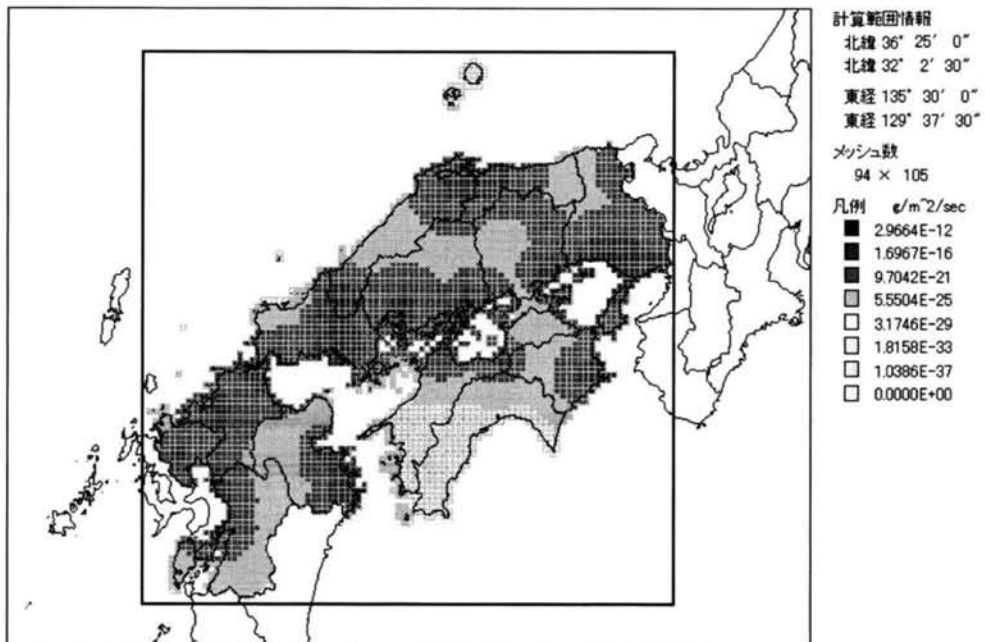


図 3-15-3 Cr の沈着量推定結果 (西日本地域)



表3-12 大気中濃度の推定結果の検証

		モニタリング結果			モデル推定結果	事業所排出割合 [%]
		一般環境	排出源周辺	沿道		
Cr	サンプル数	186	37	30	11736	
	平均値	5.5	10	11	0.17	3.2
	中央値	4.1	5.6	6.4	0.0032	0.077
	95パーセンタイル値	14	34	37	0.47	3.3
As	サンプル数	204	53	32	11736	
	平均値	1.7	2.4	1.7	0.064	3.9
	中央値	1.4	1.7	1.5	0.00027	0.019
	95パーセンタイル値	3.8	5.34	2.9	0.14	3.7
Ni	サンプル数	192	52	31	11736	
	平均値	5.2	9.7	6.7	0.057	1.1
	中央値	4.4	6.45	5	0.0034	0.078
	95パーセンタイル値	12	28.8	19.5	0.14	1.1
Mn	サンプル数	197	53	31	11736	
	平均値	28	54	38	0.26	0.94
	中央値	26	34	28	0.013	0.049
	95パーセンタイル値	54	174	72	0.91	1.7

単位 [ng/m<sup>3</sup>]

### 3.5.7 沈着量推定結果

計算結果の例として 2001 年の一年間における鉛の全沈着量（乾性沈着+湿性沈着）の推定結果を図 3-16-1～図 3-16-3 に示す。沈着量は[g/m<sup>2</sup>/sec]で表している。図 3-16-1～図 3-16-3 では濃度の階級を対数で 7 段階に割り振り、各図の階級をそろえて図示している。図より鉛は都市部や沿岸部の工業地帯において事業所からの排出による地表面への沈着量が多いことが推定される。土壌を採取した新潟県、山形県、秋田県などは周辺に強い排出源がないことから沈着量が低いという推定結果が得られた。同様に離島などでは排出源から遠く離れているため沈着量が低いという推定結果が得られた。土地の高度についてはパラメータとして設定していないため山間部についても比較的濃度が高いという結果が得られた。PRTR で指定された他の重金属類についてもほぼ同様の傾向が見られた。

全沈着量 (Pb) 2001年1月～2001年12月の平均 時間帯: 日平均  
 "Pb2001"

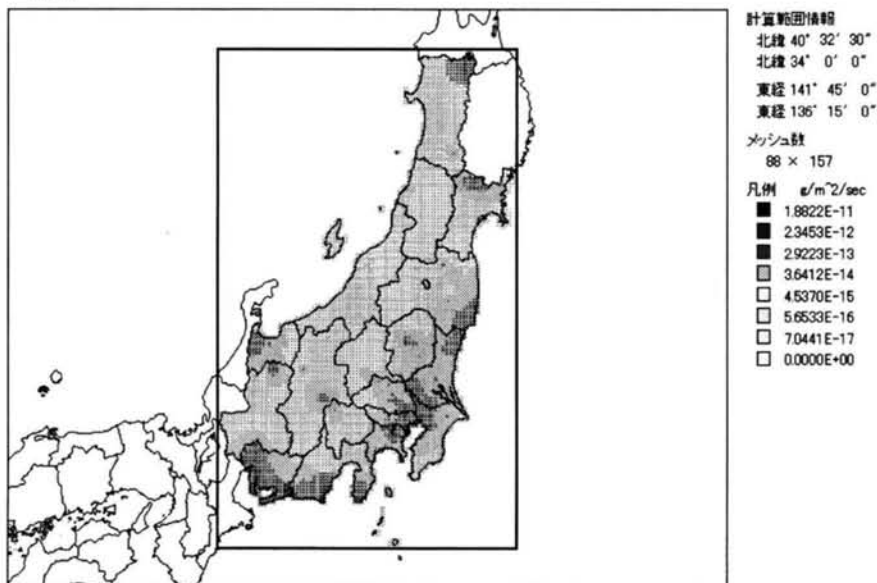


図 3-16-1 Pb 沈着量推定結果 (東日本地域)

全沈着量 (Pb) 2001年1月～2001年12月の平均 時間帯: 日平均  
 "Pb2001"

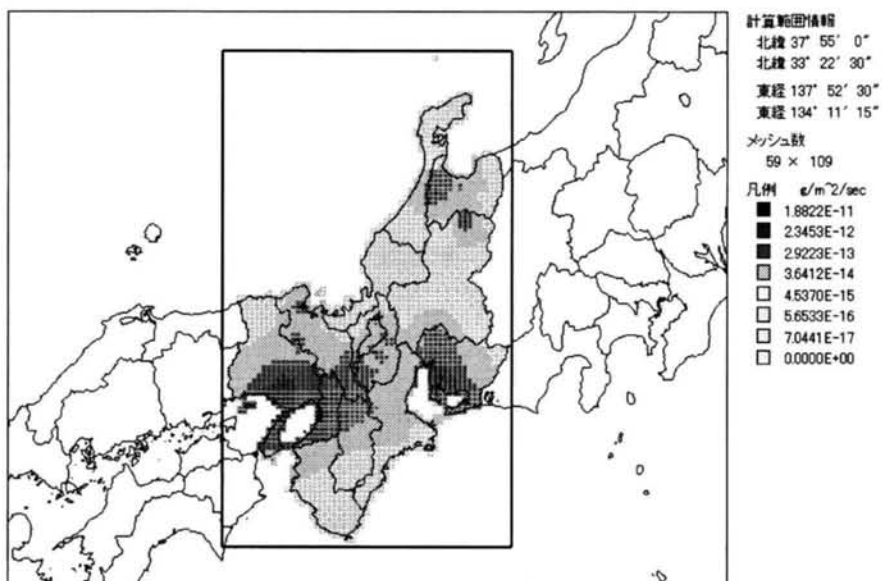


図 3-16-2 Pb 沈着量推定結果 (中部地域)

全沈着量 (Pb) 2001年1月～2001年12月の平均 時間帯: 日平均  
 "Pb2001"

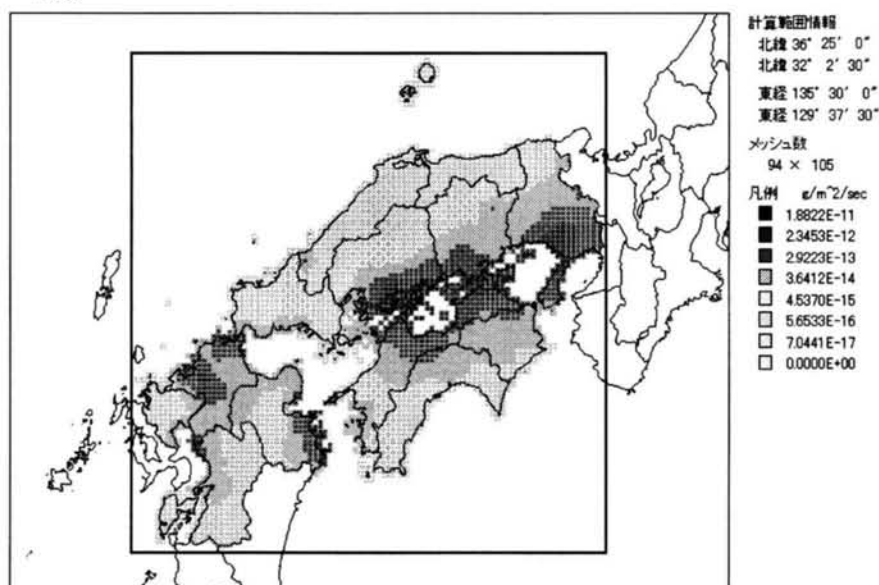


図 3-16-3 Pb 沈着量推定結果 (東日本地域)

推定した沈着量分布から土壌試料採取をした地点を含むメッシュの各重金属の沈着量と、採取した公園土壌中の重金属濃度分布とを比較する。まず推定沈着量分布を解析する。土壌採取地点 67 地点における推定沈着量の対数確率分布を図 3-17-1 と図 3-17-2 に示す。モデルによる推定の結果、亜鉛、砒素、カドミウム、アンチモン、鉛を除く重金属で沈着量が  $0 [g/m^2/sec]$  の地点が存在したが図示していない。また、日本海側の地点 (新潟県、山形県、秋田県など) で沈着量が対数正規分布から大きく外れる微量な地点が存在した。本研究で用いたモデルはガス状物質である揮発性有機化合物などを対象としており、重金属類の多くは浮遊粒子状物質として大気中に存在しているため乾性沈着速度が大きく、排出源から広範囲に拡散しないと推察される。このため点排出源の地点が少なく排出強度が弱い場合に計算の限界があると考えられる。表 3-13 に 67 地点の公園の沈着量推定結果の平均値および 5, 50, 95 パーセンタイル値を示す。平均値で比較した結果、沈着量の大きい順にクロム>マンガン>鉛>銅>亜鉛>砒素>ニッケル>アンチモン>セレン>コバルト>カドミウム>バナジウム>スズの順となり、中央値で比較した結果、沈着量の大きい順に鉛>マンガン>亜鉛>クロム>ニッケル>アンチモン>銅>砒素>コバルト>スズ>セレン>バナジウムの順となった。これらの順序は表 3-10 の大気排出量総量と同じ傾向を持つ。推定沈着量分布を解析に用いるために、図 3-17-1 と図 3-17-2 より、沈着量が著しく小さく対数正規分布から外れている地点として  $1.0 \times 10^{-20} [g/m^2/sec]$  以下の地点を除いて解析をすることとする。以下では推定沈着量分布を対数正規分布とみなす。

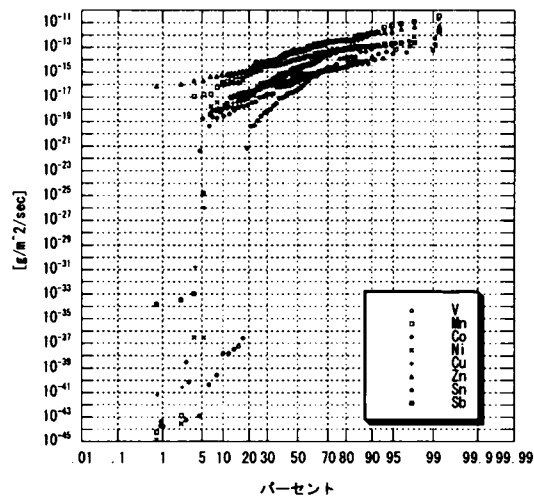


図3-17-1 沈着量対数確率分布

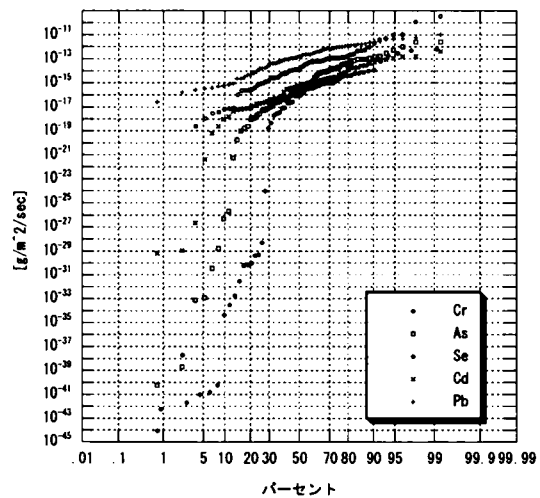


図3-17-2 沈着量対数確率分布

表3-13 公園土壌への沈着量推定結果

	平均値	パーセンタイル値		
		5	50	95
V	7.7E-15	0.0E+00	8.6E-18	4.0E-14
Cr	7.8E-12	5.3E-19	1.4E-14	8.5E-12
Mn	1.2E-12	1.3E-17	5.5E-14	5.4E-12
Co	2.3E-14	0.0E+00	1.2E-16	1.3E-13
Ni	7.6E-14	3.0E-37	1.0E-14	1.8E-13
Cu	7.2E-13	1.3E-41	9.8E-16	3.6E-12
Zn	4.1E-13	2.8E-16	4.7E-14	1.8E-12
As	1.2E-13	1.1E-31	1.7E-16	4.7E-13
Se	2.6E-14	0.0E+00	8.8E-18	1.5E-13
Cd	1.9E-14	1.9E-20	5.1E-16	1.1E-13
Sn	2.8E-15	0.0E+00	1.7E-17	1.2E-14
Sb	6.5E-14	1.2E-19	2.2E-15	2.1E-13
Pb	8.9E-13	3.6E-16	1.8E-13	4.6E-12

[g/m²/sec]

図 3-18-1～図 3-18-13 に硝酸抽出法による土壌中濃度と推定全沈着量の散布図を示す。横軸は土壌中濃度 [mg/kg] であり、縦軸は土壌沈着量 [g/m²/sec] である。図より、全ての重金属について硝酸抽出法による土壌中濃度と推定沈着量との間に明らかな相関関係は見られなかった。また、全ての重金属について 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と推定沈着量との間にも明らかな相関関係は見られなかった。事業所等の大気排出による重金属の沈着量と土壌中濃度とは相関関係が見られないことから、高濃度に沈着している地域では土壌中濃度も高く、低濃度に沈着している地域では土壌中濃度も低いという関係は得られなかった。ここで示した推定沈着量は面積 1 平方メートルあたり 1 秒間の沈着量 [g/m²/sec] で表されている。この大気経由による沈着が土壌中濃度の増加にどの程度寄与しているかを明らかにするために以下の推算を行った。

沈着量  $y$  [g/m²/sec] を土壌中濃度と比較するために 1cm² あたりの年間沈着量を求める。

$$\begin{aligned} \text{年間 1cm}^2 \text{ あたり沈着量} &= y [\text{g/m}^2/\text{sec}] \times 31,536,000 [\text{sec/year}] \times 10^{-4} [\text{m}^2/\text{cm}^2] \times 1,000 [\text{mg/g}] \\ &= y \times 3,153,600 [\text{mg/cm}^2/\text{year}] \end{aligned}$$

ここで、モデルの推定期間が一年間であることから沈着の期間を一年間とする。大気経由の重金属類の沈着は表層に蓄積し下層への浸透が遅いことと、米田らの研究[3-4]から表層 5cm で高濃度に蓄積されることから、表層から深さ 5cm までの土壌にすべて保持されると仮定する。このとき地表面に沈着した重金属類の表層土壌中濃度の増加量は次の式によって算定できる。

$$y \times 3,153,600 [\text{mg}/\text{cm}^2/\text{year}] \times 1 [\text{year}] / 5 [\text{cm}] / 1.42 [\text{g-soil}/\text{cm}^3] \times 1000 [\text{g-soil}/\text{kg-soil}]$$

$$= y \times 4.44 \times 10^8 [\text{mg}/\text{kg-soil}]$$

ここで土壌密度  $1.42 [\text{g-soil}/\text{cm}^3]$  は 2001 年に調査した公園土壌の乾燥重量および採取した採土器の容積から各地点の土壌密度を算出して得た平均値である。土壌密度（容積密度、見かけ密度）は砂質土壌で  $1.1 \sim 1.8 \text{g}/\text{ml}$ 、粘土質土壌で  $1.0 \sim 1.3 \text{g}/\text{ml}$  であるため[3-21]この値は妥当である。上記の換算式と表 3-13 の結果より一年間の沈着による深さ 5cm までの表層土壌中重金属濃度の推定増加量を表 3-14 に示す。1N 塩酸抽出法および硝酸抽出法については表 3-6 の結果を示す。表より、PRTR に登録された事業所が大気に排出した重金属類の沈着による土壌中濃度の推定増加量は 1N 塩酸抽出、硝酸抽出による土壌中濃度と比較して  $10^{-5} \sim 10^{-11}$  程度と非常に小さいといえる。1N 塩酸抽出による土壌中濃度と沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、鉛 ( $1.5 \times 10^{-3}\%$ )、アンチモン ( $8.2 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $4.4 \times 10^{-4}\%$ )、ニッケル ( $2.6 \times 10^{-4}\%$ ) などが重金属類の中で比較的土壌中濃度に対して沈着量が大きいという結果になった。硝酸抽出による土壌中濃度と沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、アンチモン ( $1.1 \times 10^{-3}\%$ )、鉛 ( $3.7 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $5.9 \times 10^{-5}\%$ )、ニッケル ( $3.2 \times 10^{-5}\%$ )、クロム ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、亜鉛 ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ ) などが重金属類の中で比較的土壌中濃度に対して沈着量が大きいという結果になった。

PRTR 制度の事業所等の重金属の大気排出は大気中濃度の  $0.94 \sim 3.9\%$  であり、事業所等の重金属の大気への排出による公園土壌へのフォールアウトの影響は、PRTR 制度の過小評価を除いたとしても非常に小さいことが明らかとなった。有害大気汚染物質のモニタリング結果から有害汚染物質の大気中濃度は減少傾向にあることから、大気汚染防止法と排出基準による規制の効果が原因と考えられる。また事業所における大気排出の浄化技術の進歩が挙げられる。一方で非汚染地域と思われる公園についても土壌中重金属濃度は大気からの沈着量と比較して非常に大きい。このため重金属類によるヒト健康リスクを評価するためには、土壌からの直接摂取を曝露経路の対象として押さえる必要がある。

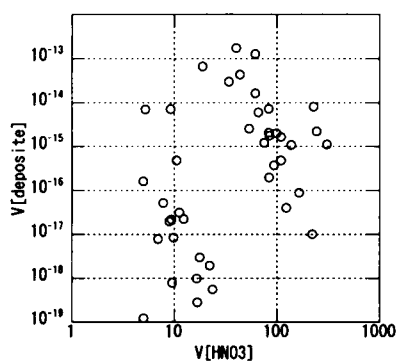


圖3-18-1 沈着量-土壤中濃度 (V)

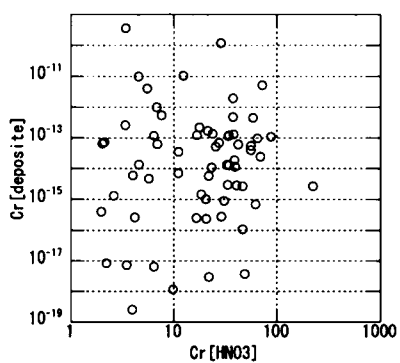


圖3-18-2 沈着量-土壤中濃度 (Cr)

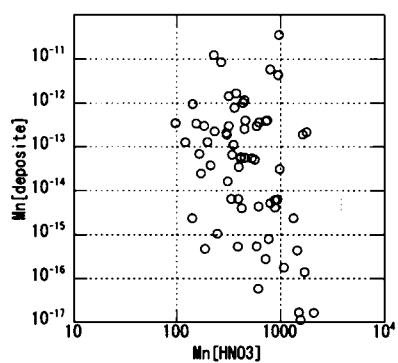


圖3-18-3 沈着量-土壤中濃度 (Mn)

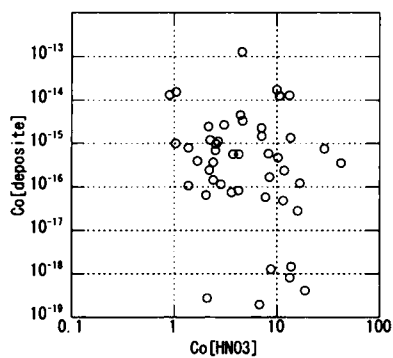


圖3-18-4 沈着量-土壤中濃度 (Co)

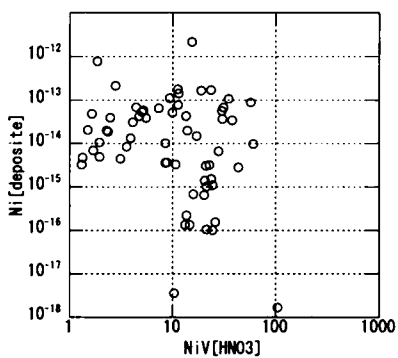


圖3-18-5 沈着量-土壤中濃度 (Ni)

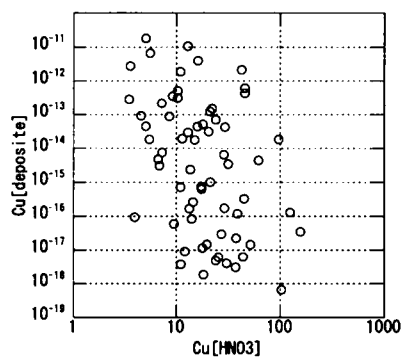


圖3-18-6 沈着量-土壤中濃度 (Cu)

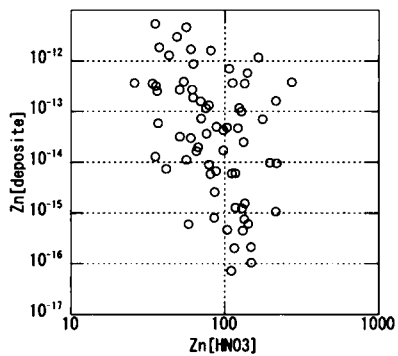


圖3-18-7 沈着量-土壤中濃度 (Zn)

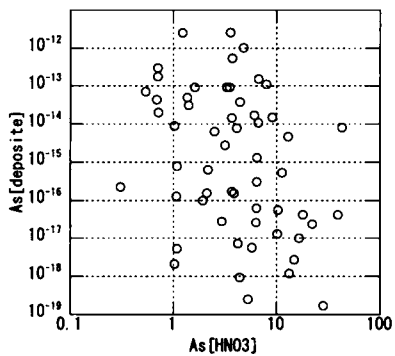


圖3-18-8 沈着量-土壤中濃度 (As)

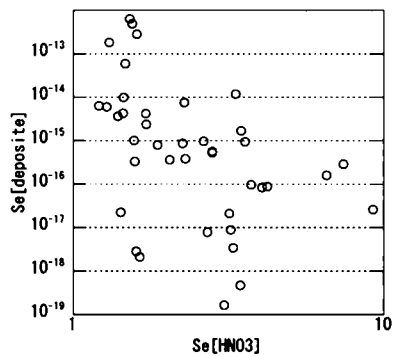


圖3-18-9 沈着量-土壤中濃度 (Se)

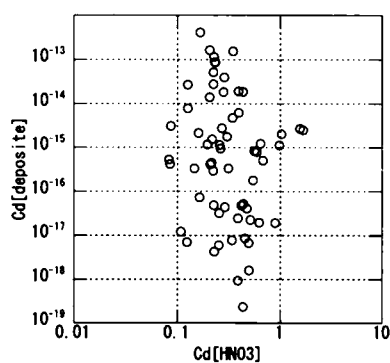


図3-18-10 沈着量-土壤中濃度 (Cd)

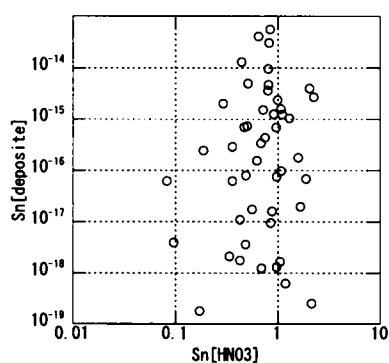


図3-18-11 沈着量-土壤中濃度 (Sn)

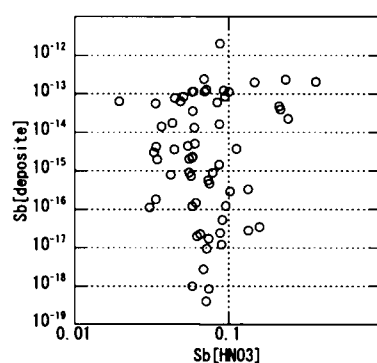


図3-18-12 沈着量-土壤中濃度 (Sb)

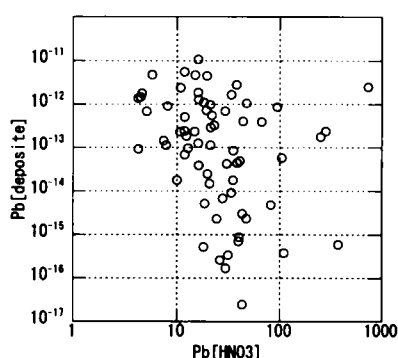


図3-18-13 沈着量-土壤中濃度 (Pb)

表3-14 公園土壌への推定沈着量の土壤中濃度換算

	沈着量推定				1NHC1				HN03			
	平均値	パーセンタイル値			平均値	パーセンタイル値			平均値	パーセンタイル値		
		5	50	95		5	50	95		5	50	95
V	3.4E-06	0.0E+00	3.8E-09	1.8E-05	5.5E+00	1.1E+00	3.5E+00	1.4E+01	8.2E+01	7.9E+00	5.8E+01	2.3E+02
Cr	3.5E-03	2.3E-10	6.1E-06	3.8E-03	1.2E+01	1.0E+01	1.1E+01	1.4E+01	3.5E+01	2.8E+00	2.8E+01	9.4E+01
Mn	5.2E-04	5.7E-09	2.5E-05	2.4E-03	1.4E+02	3.4E+01	1.1E+02	4.1E+02	8.9E+02	1.9E+02	6.9E+02	2.3E+03
Co	1.0E-05	0.0E+00	5.5E-08	5.7E-05	1.5E+00	4.0E-01	1.2E+00	3.4E+00	1.3E+01	2.0E+00	9.2E+00	3.5E+01
Ni	3.4E-05	1.3E-28	4.5E-06	7.8E-05	2.4E+00	8.4E-01	1.8E+00	5.6E+00	2.1E+01	1.8E+00	1.4E+01	6.0E+01
Cu	3.2E-04	5.8E-33	4.3E-07	1.6E-03	7.9E+00	9.5E-01	3.7E+00	3.1E+01	2.9E+01	4.9E+00	1.8E+01	8.4E+01
Zn	1.8E-04	1.3E-07	2.1E-05	8.0E-04	4.8E+01	1.7E+01	3.1E+01	1.1E+02	1.1E+02	3.7E+01	1.0E+02	2.1E+02
As	5.3E-05	4.7E-23	7.6E-08	2.1E-04	1.5E+00	4.1E-01	9.1E-01	3.0E+00	9.5E+00	7.3E-01	6.4E+00	2.8E+01
Se	1.1E-05	0.0E+00	3.9E-09	6.5E-05	2.0E+00	1.5E+00	1.7E+00	3.5E+00	3.1E+00	1.4E+00	3.0E+00	6.2E+00
Cd	8.5E-06	8.5E-12	2.3E-07	4.8E-05	8.0E-02	2.1E-02	5.2E-02	2.3E-01	5.3E-01	1.4E-01	3.9E-01	1.5E+00
Sn	1.2E-06	0.0E+00	7.8E-09	5.3E-06	2.4E-01	9.4E-02	1.6E-01	5.2E-01	1.2E+00	4.3E-01	1.1E+00	2.3E+00
Sb	2.9E-05	5.4E-11	9.9E-07	9.1E-05	1.6E-01	5.8E-02	1.2E-01	3.3E-01	1.2E+01	6.5E-02	9.0E-02	3.3E-01
Pb	3.9E-04	1.6E-07	7.9E-05	2.1E-03	1.0E+01	2.0E+00	5.3E+00	4.4E+01	4.3E+01	7.1E+00	2.2E+01	2.0E+02

[mg/kg-soil]

### 3.6 考察

本章では日本全国の公園土壌を調査して表層土壌中の重金属濃度を測定した。3つの抽出法により土壌中重金属濃度を求めた結果、多くの重金属について硝酸抽出法による土壌中濃度が最も大きく、次いで1N塩酸抽出法、0.1N塩酸抽出法の順に小さくなった。アンチモンについては1N塩酸抽出法による土壌中濃度が

硝酸抽出法による土壌中濃度より大きいという結果が得られた。これらの重金属の土壌中濃度は対数正規分布を示した。濃度比（1N 塩酸抽出法による土壌中濃度／硝酸抽出法による土壌中濃度）を 50 パーセントイル値で比較した結果、濃度比が 10%以下の元素はバナジウム、ニッケルのみであり、その他の元素は全量の 10%以上が抽出されるという結果が得られた。以上より、含有量基準に係る 1N 塩酸抽出法は 0.1N 塩酸抽出法と比較して重金属類の抽出力が強く、多くの重金属で全量の 10%以上が抽出されることが明らかになった。

大気経由の重金属等の表層土壌への沈着・蓄積の影響を明らかにするために、表層・上層・下層各層における土壌中濃度分布の傾向（鉛直方向の分布特性）を解析した。0.1N, 1N 塩酸抽出法による土壌中砒素濃度は上下層で明らかな差は見られず、バックグラウンドによる影響が大きいと考えられた。0.1N 塩酸抽出法による土壌中カドミウム濃度は上層あるいは下層に高濃度で蓄積している地点が存在することが明らかとなった。鉛はいずれの抽出法でも高濃度の地点では下層より上層のほうが高濃度であるという傾向が示された。自然界にもともと存在する鉛の蓄積よりも大気経由によるフォールアウトによる蓄積が大きく、その蓄積がごく表層に存在することが明らかとなった。また、鉛の濃度分布に局所的な汚染の傾向が見られることからかつて使用されていた有鉛ガソリンによるフォールアウトが今も土壌に蓄積していると考えられる。しかし鉛同位体比による解析では上下層で傾向は見られなかった。土壌汚染調査において鉛直方向に分割して土壌採取を行い複数の抽出方法によって測定する本研究の手法は、自然的要因による土壌への含有やフォールアウトによる汚染物質の表層蓄積といった土壌汚染の原因解明に有効な手法となりうると考えられる。

土壌の主要元素（炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄）と重金属類の関連性を解析した。酸素・ケイ素と負の相関を持つ元素としてクロム、セレン、カドミウムが挙げられる。クロムはマグネシウム（0.79）、カルシウム（0.33）、マンガン（0.47）、鉄（0.64）と正の相関を持つ。セレンはマグネシウム（0.57）、アルミニウム（0.38）、カルシウム（0.36）、マンガン（0.51）、鉄（0.59）と正の相関を持つ。カドミウムはマンガン（0.65）と正の相関を持つ。マグネシウム・カリウム・カルシウム・マンガン・鉄などの主要元素の土壌中の存在形態（酸化物、硫化物、有機物態など）を本章の蛍光 X 線分析結果から推定することはできないが、これらの土壌中主要金属類がクロム、セレン、カドミウムの蓄積に関与していると考えられる。砒素はマグネシウム（0.35）と正の相関を持つが土壌での蓄積に土壌中主要金属の影響は弱いと考えられる。鉛はいずれの主要元素とも正の相関を持たないことから、鉛の蓄積に特定の主要元素の影響は見られなかった。

PRTR 法による事業所から大気への重金属類の排出量データとアメダス気象データを、産業総合研究所の ADMER(曝露・リスク評価大気拡散モデル)に入力することにより 2001 年における日本全国の事業所から大気排出された重金属類の年間平均沈着量を求めた。事業所などが市街地近郊や臨海地区に多く存在していることから、年間平均沈着量は都市部で高く事業所が周辺に存在しない新潟県、山形県、秋田県などの農村部では低いという推定結果が得られた。

事業所から排出された重金属の大気中濃度の推定結果をニッケル、砒素、マンガン、クロムについて検証



した。大気中濃度推定結果と一般環境のモニタリング結果とを比較するとクロムで 3.2%、砒素で 3.9%、ニッケルで 1.1%、マンガンで 0.94%であり、重金属による大気汚染のうち事業所からの排出によるものは全体の 0.94~3.9%程度であることが明らかとなった。その他の排出源として届出外排出量によるものが考えられ、自動車などの移動体によるものが大きいと思われる。そして日本国外からの越境移動による影響も考えられる。有害大気汚染物質のモニタリング結果では有害汚染物質の大気中濃度は減少傾向にあることから大気汚染は改善されつつある。その中で事業所等の大気排出による大気中推定濃度が大気中実測濃度の 0.94~3.9%程度であることから事業所による大気汚染はそれほど大きくないと考えられる。この原因として大気汚染防止法と排出基準による規制や、事業所における大気排出の浄化技術の進歩が挙げられる。PRTR データの精度を向上させる方向として自動車などの移動体を含む届出外排出量を大気について各メッシュに設定可能にすることや、大気環境モニタリングによりバックグラウンド濃度を設定することで、モデルの精度は向上すると思われる。

2001 年の 1 年間の事業所から大気排出された重金属類の公園土壤中重金属濃度への増加寄与量を算定した。PRTR 制度に登録された事業所が大気に排出した重金属類の沈着による土壤中濃度の推定増加量は 1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法による土壤中濃度実測値の  $1.1 \times 10^{-3}\%$  から  $6.5 \times 10^{-9}\%$  程度と非常に小さいという結論が得られた。1N 塩酸抽出法による土壤中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、鉛 ( $1.5 \times 10^{-3}\%$ )、アンチモン ( $8.2 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $4.4 \times 10^{-4}\%$ )、ニッケル ( $2.6 \times 10^{-4}\%$ ) などが重金属類の中では土壤中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。硝酸抽出法による土壤中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、アンチモン ( $1.1 \times 10^{-3}\%$ )、鉛 ( $3.7 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $5.9 \times 10^{-5}\%$ )、ニッケル ( $3.2 \times 10^{-5}\%$ )、クロム ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、亜鉛 ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、などが重金属類の中では土壤中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。PRTR 制度の事業所等の重金属の大気排出による土壤中濃度への増加寄与量は、PRTR 制度の過小評価を除いたとしても非常に小さいことが明らかとなった。一方で非汚染地域と思われる公園についても土壤中重金属濃度は大気からの沈着量と比較して非常に大きい。このため重金属類によるヒト健康リスクを評価するためには、土壤からの直接摂取を曝露経路の対象として押さえる必要がある。

本章では市街地土壤汚染の現状を把握するために日本全国の公園土壤の汚染調査を行ってきた。土壤汚染マップから地域に特有の土壤汚染の傾向を見つけることは困難である。しかし土壤を深さ方向に二層分割する手法を開発し、砒素、カドミウム、鉛などで自然的含有や汚染物質の表層蓄積といった土壤汚染の原因解明に有効であることを示した。大気経由の土壤汚染は土地所有者に原因および責任はないが、土壤汚染対策法ではこの曝露経路について、指定基準を超過した場合には自然的原因による含有量の目安値により判断する手法のみ提示されている。このような全国一律の基準による判断手法と異なる手法として、土地毎の土壤特性を考慮する手法が考えられる。本章の二層分割法のように、鉛直濃度分布から自然的原因による含有と大気経由の汚染の影響を調査することにより、土壤汚染の原因および責任の所在が明確になることが期待される。大気経由の土壤汚染は公園などの非汚染土壤について影響が顕著であると考えられるため、大気経由

の沈着量との比較を行った。大気排出の主な要因は人間活動であり、本章では国内の大規模な事業所からの排出を対象として地表面への蓄積量を大気拡散モデルにより推定した。推定結果より事業所等からの 1 年間の大気への排出量が土壌汚染に与える影響は非常に小さいという結果が得られた。有害物質の大気中濃度が減少傾向にあることから、大気経由の沈着による土壌汚染は過去の蓄積（有鉛ガソリンなど）を除いて非常に小さいと考えることができる。一方で公園土壌の重金属濃度は大気経由の蓄積量の推定値と比較して非常に大きいため、大部分は元々そこに存在していた自然的原因による含有であると推察できる。以上より本章では非汚染地域として公園を対象に土壌汚染調査を行い、土壌中重金属濃度の大部分が自然的原因による含有であることを明らかにした。

### 3.7 まとめ

本章で得られた主要な結論を要約する。

- (1) 市街地公園における土壌汚染調査を行い、土壌汚染対策法で指定されている重金属類および PRTR 制度で第一種指定化学物質に指定された 13 種類の重金属等の土壌中濃度分布を得た。
- (2) 抽出方法の違いによる土壌中濃度分布の結果より、ほとんどの重金属類について硝酸抽出による土壌中濃度が最も大きく、次いで 1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法の順となった。土壌汚染対策法で定められている 1N 塩酸抽出法は全量分析に近い硝酸抽出法と比較してほとんどの重金属類で 10%程度抽出しており、0.1N 塩酸抽出法と比較して強い抽出力を持つと考えられた。
- (3) 地表面から深さ 5cm までの地層を上下二層に分割して重金属濃度を測定した。砒素は上下層で明らかな差は見られず、バックグラウンドによる影響が大きいと考えられた。カドミウムは上層あるいは下層に高濃度に蓄積する地点が存在した。鉛は高濃度地点で下層より上層のほうが高濃度であるという傾向が示された。土壌を鉛直方向に分割採取する本手法は自然的原因による含有や大気経由の土壌表層への蓄積といった土壌汚染の原因解明に有効な手法となりうると考えられる。
- (4) 土壌の主要元素（炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄）と重金属類の関連性を解析した。酸素・ケイ素と負の相関を持つ元素としてクロム、セレン、カドミウムが挙げられる。クロムはマグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄と正の相関を持つ。セレンはマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄と正の相関を持つ。カドミウムはマンガンと正の相関を持つ。マグネシウム・カリウム・カルシウム・マンガン・鉄などの主要元素の土壌中の存在形態（酸化物、硫化物、有機物態など）は推定できないが、これらの土壌中主要金属類がクロム、セレン、カドミウムの蓄積に関与していると考えられる。砒素はマグネシウムと正の相関を持つが土壌での蓄積に土壌中主要金属の影響は弱いと考えられる。鉛はいずれの主要元素とも正の相関を持たないことから、鉛の蓄積に特定の主要元素の影響は見られなかった。
- (5) PRTR 法による事業所から大気への重金属類の排出量データとアメダス気象データを、産業総合研

研究所の ADMER(曝露・リスク評価大気拡散モデル)に入力することにより 2001 年における日本全国の事業所から大気排出された重金属類の年間平均沈着量を求めた。事業所などが市街地近郊や臨海地区に多く存在していることから、年間平均沈着量は都市部で高く事業所が周辺に存在しない新潟県、山形県、秋田県などの農村部では低いという推定結果が得られた。

- (6) 事業所から排出された重金属の大気中濃度の推定結果をニッケル、砒素、マンガン、クロムについて検証した。大気中濃度推定結果と一般環境のモニタリング結果とを比較するとクロムで 3.2%、砒素で 3.9%、ニッケルで 1.1%、マンガンを 0.94%であり、重金属による大気汚染のうち事業所からの排出によるものは全体の 0.94~3.9%程度であることが明らかとなった。
- (7) 2001 年の 1 年間の事業所から大気排出された重金属類の公園土壤中重金属濃度への増加寄与量を算定した。PRTR 制度に登録された事業所が大気に排出した重金属類の沈着による土壤中濃度の推定増加量は 1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法による土壤中濃度実測値の  $1.1 \times 10^{-3}\%$  から  $6.5 \times 10^{-9}\%$  程度と非常に小さいという結論が得られた。1N 塩酸抽出法による土壤中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、鉛 ( $1.5 \times 10^{-3}\%$ )、アンチモン ( $8.2 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $4.4 \times 10^{-4}\%$ )、ニッケル ( $2.6 \times 10^{-4}\%$ ) などが重金属類の中では土壤中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。硝酸抽出法による土壤中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、アンチモン ( $1.1 \times 10^{-3}\%$ )、鉛 ( $3.7 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $5.9 \times 10^{-5}\%$ )、ニッケル ( $3.2 \times 10^{-5}\%$ )、クロム ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、亜鉛 ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、などが重金属類の中では土壤中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。PRTR 制度の事業所等の重金属の大気排出は大気中濃度の 0.94~3.9%であり、事業所等の重金属の大気への排出による公園土壤へのフォールアウトの影響は、PRTR 制度の過小評価を除いたとしても非常に小さいことが明らかとなった。

#### 参考文献

- [3-1] 環境省環境管理局水環境部, 平成 13 年土壤汚染調査・対策事例及び対応状況に関する調査結果の概要, 2003
- [3-2] 環境庁水質保全局水質管理課 土壤農業課監修, 土壤・地下水汚染対策ハンドブック, 公害研究対策センター, 1995
- [3-3] 谷腰辰也, 米田稔, 森澤眞輔, 一般居住地域における土壤重金属汚染の実態, 京都大学工学部衛生工学科特別研究, pp. 9-10, 1999
- [3-4] 米田稔, 森澤眞輔, 堀内将人 大規模震災に起因する土壤・地下水環境の有害物質による汚染, 平成 8 年度~平成 10 年度科学研究費補助金基盤研究(B)(2)一般研究成果報告書, 研究課題番号 0845521, pp. 19-43, 2000
- [3-5] A. Tessier et al., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace

metals Anal. Chem., 51, 844, 1979

- [3-6] 環境省, 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件, 付表, 2003
- [3-7] 環境省, 土壌の汚染に係る環境基準について, 付表, 1991
- [3-8] 土壌標準分析・測定法委員会編, 土壌標準分析・測定法, 博友社, 1986
- [3-9] CEM 社, MDS2000 操作マニュアル, アステック株式会社
- [3-10] 梶原洋和, 一般廃棄物処理システムにおける廃棄物構成元素の動態とリスクポテンシャルの評価, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 2003
- [3-11] 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史, ごみ消却肥培中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性, 廃棄物学会誌, Vol. 11, No. 6, pp. 333-341, 2000
- [3-12] 東野晴行, 北林興二, 井上和也, 三田和哲, 米澤義堯, 曝露・リスク評価大気拡散モデル (ADMER) の開発, 大気環境学会誌, Vol. 38, No. 2, pp. 100-115 2003
- [3-13] 東野晴行, 北林興二, 横山長之, 高月峰夫, 米澤義堯, 化学物質運命予測モデルの開発, 大気環境学会誌, Vol. 35, No. 4, pp. 215-228, 2000
- [3-14] 環境庁大気保全局大気規制課編, 窒素酸化物総量規制マニュアル, 公害研究対策センター, 1993
- [3-15] 気象庁, アメダス年報 2001 年, 2001
- [3-16] 環境省, PRTR 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 第 11 条に基づく開示 ファイル記録事項 (全データ) 排出年度平成 14 年度, 平成 13 年度 (修正版), 2004
- [3-17] 兼保直樹, 吉門洋, 近藤裕昭, 守屋岳, 鈴木基雄, 白川泰樹, 組織別 SPM 濃度シミュレーションモデルの開発と初冬季高濃度大気汚染への適用 (II), 大気環境学会, Vol. 37, No. 5, pp. 302-319 2002
- [3-18] 坂田昌弘, 丸本幸治, 首都圏西部における微量金属の湿性沈着量の経年変化と水銀の降水への取り込み, 環境化学会誌, Vol. 14, No. 3, pp. 555-565, 2004
- [3-19] 環境省環境管理局, 平成 13 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果, 2002
- [3-20] 伏見暁洋, 梶原秀夫, 吉田喜久雄, 中西準子, 大気拡散モデルを用いた濃度予測及び PRTR データの検証ーベンゼンを例にー, 環境科学会誌, Vol. 15, No. 1, pp35-47, 2002
- [3-21] 高井康雄, 三好洋, 土壌通論, 朝倉書店, pp. 10, 1977

## 第四章 土壤汚染調査地点の最適配置

### 4.1 本章の目的

土壤汚染調査を行う主な目的は過去の汚染とその周辺への影響を把握して今後の土地管理に役立てることである。市街地の土壤汚染調査では汚染に関する事前情報が得られる場合が多い。過去に行われた土壤汚染調査や特定有害物質使用施設の設置場所や使用状況などの数値化されたデータが存在する場合もある。工場で働いていた人による「このあたりの濃度が高そう」という主観的、経験的な情報や土地の外観、においなどの数値化されていないあいまいな情報が存在する場合もある。

土壤汚染対策法における土壤汚染調査では、汚染の可能性の有無により900m<sup>2</sup>の五地点混合方式および100m<sup>2</sup>につき1地点の二通りの試料採取法が提示されている[4-1]。しかしいずれを採用するかは判定基準は定量的には明確でない。汚染の可能性の有無を事前に判断するための土地に関する情報は質・量ともに土地毎に大きく異なる。しかし土壤汚染対策法施行後は全国で一律の土壤調査が行われるため、土地に関する情報は質・量ともに増大されていくと考えられる。これらの土地に関する情報を事前情報として効率的に利用する枠組みを構築し活用することにより、土壤汚染調査の効率化、高精度化することを本章の目的とする。

### 4.2 土壤・地下水汚染のモニタリングとサンプリング計画

#### 4.2.1 従来の研究

土壤・地下水汚染のモニタリングではサンプリング地点の数を如何に合理的に設定するかが重要な問題となる。有限個数のサンプリング地点の汚染調査によって汚染物質の対象領域内での分布を決定する場合には、場に不確実性が存在するという問題がある。この問題への対処法としては、サンプリング地点数を増やすことの他にサンプリング地点配置を最適化させる手法が考えられ、これらの手段を組み合わせることにより実用上十分な精度の濃度分布を推定することが可能になる。

土壤や地下水汚染のサンプリング計画やモニタリング計画の最適化に関して、近年様々な研究が行われている。地下水汚染についての研究として J. Carrera[4-2]、S. Rouhani[4-3]、P. D. Meyer[4-4]、T. Tucciarelli[4-5]、D. C. McKinney[4-6]、R. Andricevic[4-7][4-8]、B. R. James[4-9][4-10]、P. D. Meyer[4-11]、S. E. Cieniawski[4-12]、B. J. Wagner[4-13]、Johnson-R-L[4-14]などの研究がある。土壤汚染についての研究としては、M. Fagroud[4-15]ら、O. Marinoni[4-16]ら、Lin-Yu-Pin[4-17]らなどがある。これらの研究では場の不確実性を考慮して最適なサンプリング計画を策定しようとしているが、場の統計構造を表すパラメータについては多くがサンプリング計画策定の前に既に与えられており、場の統計構造を表すパラメータの推定を含めて最適サンプリング地点を計画する視点からは、研究されていない。一方、地下水汚染分布と土壤汚染分布の調査においては土壤汚染調査による実測濃度データ以外のデータを soft information として与えることがある。soft information を利用した研究として、Sabrina Barbizzil[4-18]ら、Patrick Bogaert[4-19]ら、Kai-Wei Juan[4-20]らなどがある。Sabrina Barbizza らは variogram と kriging

を用いて濃度データと距離データから土壌組成の平面図を作成している。Patrick らは濃度データと距離データから得られた確率密度関数を利用して土壌組成の平面図を作成している。Kai-Wei Juan らは観測地点の Cu 濃度データと距離データより sequential indicator simulation を用いて基準を超える未知地点の領域を求めている。これらの研究で与えた soft information は土壌調査に基づく濃度データではなく、文献値などによる濃度データという意味で用いられている。したがってこれらの研究では「このあたりの濃度が高そうだ」という主観的なあいまい情報は利用していない。また、濃度データと距離データから場の統計構造を表すパラメータを推定しているが、最適な土壌試料採取地点数とその配置の探索は行っていない。

西村ら[4-21]は京都市内の清掃工場近くのあるグラウンドを対象として表層土壌中のクロムとニッケルの濃度分布を実測した。対象領域において地球統計学的手法を用い、場の統計構造を表すパラメータの推定も含めて、場の不確定性を考慮しつつ最適なサンプリング地点配置を選択する方法を提案し、同方法の実用性を実データにより検証した。土壌汚染の概況を調査する場合、対象領域についてあいまいな、不確定性を含んだ何らかの土壌汚染に関する情報が存在している場合が多い。本章では西村らの方法を改良することにより、場の統計構造を表すパラメータの推定を含めて、あいまいな事前情報を活用することにより最適な土壌試料採取地点配置を決定する手法を提案する。そして模擬データおよび西村らの実データに適用することにより、あいまいな事前情報を利用する方法の有効性を検討する。

#### 4.2.2 事前情報と多段階サンプリング

土壌汚染対策法は、土壌汚染概況調査に際して収集する事前情報により、汚染の可能性が低いと考えられる場合には 900m<sup>2</sup> の五地点混合方式を採用すること、また汚染の可能性が高いと考えられる場合には 100m<sup>2</sup> につき 1 地点からの試料採取をすることの二通りの試料採取法が提示されている。また、五地点混合方式を採用して含有量基準を超過した場合、900m<sup>2</sup> の領域全体が指定区域に設定されるが、100m<sup>2</sup> につき 1 地点の土壌汚染概況調査を追加して行うことができる。そしてその結果、900m<sup>2</sup> の内のある区域において含有量基準を超過しなかった場合には、指定区域から除外することができる。土壌汚染対策法ではこのような事前情報を利用した多段階サンプリング方法が設定されているが、その根拠は明確ではない。領域内のすべての区域について土壌汚染調査を一度に行うのではなく、第一回目の調査結果を利用して第二回目の調査の試料採取地点を設定するなどの、多段階サンプリング計画をデザインすることにより、効率的な調査を実施できると考えられる。

今後、土壌汚染対策法に基づく指定調査機関等により、市街地の土壌汚染調査データが集積すると考えられる。土壌汚染の状態は土地によって極めて異なり、汚染の面積や広がりなどはサイトにおいて固有の特性を有すると考えられてきたが、土壌汚染調査結果を集計・分析することにより、ある程度の一般的な傾向が見えてくることが考えられる。地球統計学的手法の特徴としてこのような事前情報を利用することにより土壌・地下水汚染のサンプリング計画をデザインすることができる。また、土地を再利用する際にも前回の土壌汚染調査結果を有効に利用できると考えられる。ある土地の土壌汚染調査を行い土地の一部を浄化・修復

したとする。この土地に有害物質取扱施設を立地して使用した後に土地を売却する場合には再度土壤汚染調査を行う必要がある。土壤汚染対策法では新たな土地の使用による汚染の影響から判断して土壤汚染調査を行うことになるが、前回の土壤汚染調査結果をどのように利用するかについては規定されていない。

本章における事前情報とは、「このあたりの濃度が高そう」という主観的、経験的な情報や土地の外観、におい等などの数値化されていないあいまいな事前情報 (soft information) と、すでに行われた土壤汚染調査の濃度データや、多段階サンプリング計画の中で前回までの調査により得られた濃度データなどの確実性の高い事前情報 (hard information) の両方を含む。以後、確実性の高い事前情報は、「事前濃度情報」と表記する。

### 4.3 土壤・地下水汚染と地球統計学

#### 4.3.1 地球統計学と確率論的手法

Geostatistics (地球統計学、地盤統計学、地質統計学等と和訳される) は、1970 年頃より鉱山学の分野で発達してきた、空間的相関を持つ確率変数を扱う統計学である。ある領域の土壤汚染状況を把握したい場合、土壤中の有害物質濃度は空間的に相関を持った確率変数と考えることができる。地球統計学的手法を用いて土壤中の有害物質の濃度分布を推定する場合は、まず有害物質濃度の確率分布 (空間座標と濃度値) が必要である。地球統計学的手法では三次元での空間分布を扱うことが基本であるが、本章の解析では二次元の平面空間を対象とする。理由として土壤中の重金属が表層に蓄積し下方への移動が有機塩素化合物などに比べて遅いことが挙げられる。また、土壤の直接摂取による健康リスクを評価する場合には地表面の土壤が問題とされるからである。三次元での空間分布を対象とした場合、解析に要する計算が膨大になること、解析結果を検証できるだけの土壤中濃度空間分布のデータが揃っていないことも理由として挙げられる。

西村ら [4-21] は京都市内の清掃工場の近くにあるグラウンドで深さ 5cm までの表層土壌を採取し、重金属類の平面濃度分布を得ている。図 4-1 に土壤中 Ni 濃度の確率分布を示す。図の縦軸は対数目盛で示している。図 4-1 のように、微量な有害物質濃度など自然環境中で正の値のみをとる変数は対数正規分布をとる例が多く見られた。よって本章でも土壤中有害物質濃度は対数正規分布に従うと仮定した。このとき土壤中濃度  $T$  [mg/kg-soil] を対数変換して得られる変数を  $Z = \log(T)$  とすると  $Z$  は正規分布する。以下では空間的に分布する確率変数として  $Z$  を用い、空間的確率変数の母数は  $Z$  について与える。最適配置の評価では推定された各地点の  $Z$  を土壤中濃度  $T$  [mg/kg-soil] に指数変換して用いることとする。

地球統計学的手法では観測データから場の統計構造を表す母数を推定し、観測地点以外の空間分布を推定する。本章では対象領域内での重金属濃度のように空間的に分布する確率変数の空間分布を、地球統計学的手法を用いて推定する。ここで単に観測データの線形補完等により濃度分布を推定しないのは、地球統計学的手法を用いて推定を行うことで単なる場の推定値のみでなく、その不確定性も推定することが可能になるからである [4-22]。

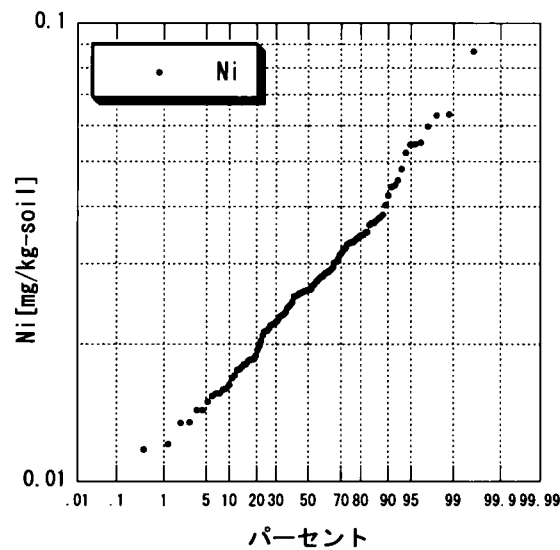


図4-1 土壤中Ni濃度分布

地球統計学的手法を用いると、土壤中の有害物質濃度は空間的に相関を持った確率変数と考えることができる。空間的な相関を表すために、対象とする平面領域をメッシュで分割し、それぞれのメッシュの中心をサンプリング地点の候補とした。このとき確率変数の個数は分割したメッシュの個数だけ存在し、土壤サンプリング地点の候補もメッシュの個数だけ存在する。あるメッシュの中心の有害物質濃度はすべてのメッシュの中心の有害物質濃度と空間的に相関を持つ。

サンプリング地点の座標は(X,Y)の離散変数で表すことが可能で、サンプリング地点の組み合わせは、全メッシュ数 $n$ とサンプリング個数 $p$ により ${}_nC_p$ で与えられる。サンプリング地点の座標を連続変数で定義した場合、サンプリング地点および地点配置の組み合わせは無数に存在するため、最適配置を評価することが計算機の制約上困難になる。また解析結果を検証することも困難であるため、このため本章では領域をメッシュに分割して離散化した平面座標において、サンプリング地点の最適配置を探索することとする。

#### 4.3.2 多変量正規分布

$n$ を確率変数の個数（対象領域の全メッシュ数：モニタリング候補位置の総数）とする。汚染物質濃度の対数変換値 $Z_i(i=1,2,\dots,n)$ を空間的に分布する確率変数とする。4.3.1より、 $Z_i(i=1,2,\dots,n)$ は空間的統計構造として多変量正規分布をとると仮定することができる。汚染物質の真の濃度分布は未知であるが、統計的空間構造として多変量正規分布を仮定することにより、期待値ベクトル $\mu$ および共分散行列 $Q$ を与えることで確率的に模擬データ場を発生させることができる。このように標本データにより条件付けられていない場合に模擬データ場を発生させる方法を unconditional simulation といい、本章では以下の手順で行った。

まず、領域内で1次および2次モーメントが空間的に変化しないという弱定常性を仮定する。このとき期待値ベクトル $\mu$ と共分散行列 $Q$ は次式で表される。



$$\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e} \quad \{4-1\}$$

$$\mathbf{Q} = \sigma^2 \mathbf{A} \quad \{4-2\}$$

ここで

$\mu$  : 期待値

$\mathbf{e}$  : 要素がすべて 1 の  $n$  次縦ベクトル

$\sigma^2$  : 分散

$\mathbf{A}$  : 相関係数行列

である。相関関数形として指数関数形を仮定すると相関係数行列  $\mathbf{A}$  の成分  $A_{ij}$  は以下の式で表される。

$$A_{ij} = \exp\left(-\frac{r_{ij}}{C_L}\right) \quad \{4-3\}$$

ここで、

$r_{ij}$  : 第  $i$  地点と第  $j$  地点との地点間距離[m]

$C_L$  : 相関スケール[m]

である。

このとき、統計的空間構造を示す母数として期待値ベクトル  $\boldsymbol{\mu}$  および共分散行列  $\mathbf{Q}$  を与えることは、期待値  $\mu$  および分散  $\sigma^2$  と相関スケール  $C_L$  の三つのパラメータを与えることと等しい。

共分散行列  $\mathbf{Q}$  のコレスキー分解を行う。コレスキー分解とは次式で示される分解である。

$$\mathbf{Q} = [\mathbf{V}] \cdot [\mathbf{V}]' \quad \{4-4\}$$

ただし行列  $[\mathbf{V}]$  は次式に示す下三角行列である。

$$[\mathbf{V}] = \begin{bmatrix} V_{11} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & \cdots & V_{nn} \end{bmatrix} \quad \{4-5\}$$

また  $[\mathbf{V}]'$  は  $[\mathbf{V}]$  の転置行列を表す。 $\mathbf{Q}$  の第  $ij$  要素を  $Q_{ij}$  で表すと  $[\mathbf{V}]$  の各要素  $V_{ij}$  と  $Q_{ij}$  との間には次式の関係がある。

$$Q_{ij} = \sum_{k \leq i, j} V_{ik} V_{jk} \quad \{4-6\}$$

共分散行列のような正定値の行列についてコレスキー分解は一意である。与えられた統計構造を持つ  $n$  次の変量正規乱数  $\{\mathbf{Z}\}$  は  $[\mathbf{V}]$  を用いて次式で発生させることができる。

$$\{\mathbf{Z}\} = [\mathbf{V}]\{\boldsymbol{\varepsilon}\} + \{\boldsymbol{\mu}\} \quad \{4-7\}$$

ただし、 $\{\boldsymbol{\varepsilon}\}$  は  $n$  次の白色標準正規乱数ベクトルである。

$n$  個の確率変数のうち、 $p$  個について標本データが得られている場合がある。このように標本データにより条件付けなければならない場合に模擬データ場を発生させる方法を conditional simulation といい、本章では以下の手順で行った。

conditional simulation は与えられた統計的空間構造をもち、かつ観測地点では観測値に値が一致するような模擬データ場のサンプルを発生させる方法である。観測地点以外の地点  $n - p$  個について、4.3.4 のように  $n \times n$  の共分散行列  $\Sigma_w$  を分割して  $(n - p) \times (n - p)$  の条件付き共分散行列  $\Sigma_{22 \cdot 1}$  を求める。この条件付き共分散行列を unconditional simulation と同様にコレスキー分解する。

$$\Sigma_{22 \cdot 1} = [\mathbf{V}_{\text{est}}] \cdot [\mathbf{V}_{\text{est}}]^T \quad \{4-8\}$$

このとき、観測地点以外の条件付き期待値を  $\mu_{\text{est}}$  とすると  $\{\mathbf{Z}_{\text{est}}\}$  は次式で発生させることができる。

$$\{\mathbf{Z}_{\text{est}}\} = [\mathbf{V}_{\text{est}}]\{\varepsilon\} + \{\mu_{\text{est}}\} \quad \{4-9\}$$

また、観測地点の値には観測値をそのまま用いる。

### 4.3.3 最尤推定法

$n$  を確率変数の個数（全メッシュ数）とし、 $p$  をサンプリング個数とする。汚染物質濃度の対数変換値  $Z_i (i = 1, 2, \dots, n)$  を空間的に分布する確率変数とし、その確率密度関数を  $f(\mathbf{Z}_i, \theta)$  とする。ここで  $\theta$  は  $f(\mathbf{Z}_i, \theta)$  の性質を決定するパラメータのベクトルである。 $\mathbf{Z}_i (i = 1, 2, \dots, p)$  から得られた独立な標本データを  $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_p\}$  とすると、これらの標本データの同時確率密度関数は、

$$F = \prod_{i=1}^p f(\mathbf{Z}_i, \theta) \quad \{4-10\}$$

で表される。 $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_p\}$  は標本を固定すると定まった値になるので、 $\theta$  を変数と考えれば  $F$  は  $\theta$  の関数となる。これをデータの尤度関数といい、 $\theta$  の個々の値に対する  $F$  の値を  $\theta$  の尤度という。式 {4-10} を  $\theta$  の関数であることを強調して、

$$F = F(\theta / \mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_p) \quad \{4-11\}$$

と表す。この関数を最大にするような  $\theta$  の値を最尤推定値  $\hat{\theta}$  といい、最尤推定値を求める推定法を最尤推定法という。したがって最尤推定法とは  $\theta$  の尤度が最大となるように  $\hat{\theta}$  を定める方法であるから、与えられた標本  $\{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \dots, \mathbf{Z}_p\}$  が最も生起しやすい（確率密度関数が最大となる）ような状態になる  $\theta$  を求めるということである [4-23]。

標本データが独立でない場合も、同時確率密度関数を用いて尤度関数は同様に定義される。有限領域から得られる  $p$  個の観測データ  $\mathbf{Z}_i (i = 1, 2, \dots, p)$  が多変量正規分布をする場合、尤度関数は次式で与えられる。

$$F(\theta / \mathbf{Z}) = (2\pi)^{-\frac{p}{2}} |\mathbf{Q}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu})^{-1} \mathbf{Q}^{-1} (\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu})\right) \quad \{4-12\}$$

ここで  $\mathbf{Q}$  は共分散行列、 $|\mathbf{Q}|$  は  $\mathbf{Q}$  の行列式、 $\boldsymbol{\mu}$  は  $\mathbf{Z}$  の期待値ベクトル、 $\mathbf{Z}$  は  $Z_i (i=1,2,\dots,p)$  を要素とする  $p$  次縦ベクトル、 $\boldsymbol{\theta}$  は確率密度関数の性質を決定するパラメーターのベクトルである。

式{4-12}において、領域内で1次および2次モーメントが空間的に変化しないという弱定常性を仮定する。  
このとき  $\boldsymbol{\mu}$  と  $\mathbf{Q}$  は次式のようにになる。

$$\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e} \quad \{4-1\}$$

$$\mathbf{Q} = \sigma^2 \mathbf{A} \quad \{4-2\}$$

ここで

$\mu$  : 期待値

$\mathbf{e}$  : 要素がすべて1の  $n$  次縦ベクトル

$\sigma^2$  : 分散

$\mathbf{A}$  : 相関係数行列

である。このとき対数尤度関数は

$$L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z}) = -\frac{p}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln(\sigma^2 p |\mathbf{A}|) - \frac{1}{2} \sigma^{-2} (\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu})^{-t} \mathbf{A}^{-1} (\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu}) \quad \{4-13\}$$

となる。 $F(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  を最大化することは  $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  を最大化することに等しい。 $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  を最大にする  $\mu$  と  $\sigma$  を求めるため対数尤度関数  $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  を  $\mu$  および  $\sigma^2$  について偏微分して0とおくと、

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = 0 \quad \therefore \mu = \frac{\mathbf{e}^t \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Z}}{\mathbf{e}^t \mathbf{A}^{-1} \mathbf{e}} \quad \{4-14\}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \sigma^2} = 0 \quad \therefore \sigma^2 = \frac{1}{n} (\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu})^{-t} \mathbf{A}^{-1} (\mathbf{Z} - \boldsymbol{\mu}) \quad \{4-15\}$$

式{4-15}を式{4-13}に代入すると

$$L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z}) = -\frac{p}{2} \ln(2\pi) - \frac{1}{2} \ln(\sigma^2 p |\mathbf{A}|) - \frac{n}{2} \quad \{4-16\}$$

となり、式{4-14}と式{4-15}を考慮すると対数尤度関数  $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  は相関係数行列  $\mathbf{A}$  のみの関数となる。いま、相関関数形として指数関数形を仮定すると  $\mathbf{A}$  の第  $ij$  成分は式{4-3}で表される。

$$A_{ij} = \exp\left(-\frac{r_{ij}}{C_L}\right) \quad \{4-3\}$$

$r_{ij}$  : 第  $i$  地点と第  $j$  地点との地点間距離[m]

$C_L$  : 相関スケール[m]

このとき  $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  は相関スケール  $C_L$  のみの関数となる。よって最尤推定法では対数尤度関数  $L(\boldsymbol{\theta}/\mathbf{Z})$  を最大とする  $C_L$  を求めた後、 $\mu$  および  $\sigma^2$  の値を求めるという手順をとる。

#### 4.3.4 条件付き確率分布

$n$  を確率変数の個数（全メッシュ数）とし、 $p$  をサンプリング個数とする。いま、確率変数  $Zu_i (i=1,2,\dots,p)$  と  $Zv_j (j=1,2,\dots,n-p)$  の同時確率密度関数が多変量正規分布で表されたとする。あるサンプリング地点配置において  $p$  個の観測データ  $Zu_i$  が既知である場合に、 $Zv_j$  の条件付き確率分布を求める。 $Zu_i$  と  $Zv_j$  の順に並べた縦ベクトルを  $\{W\}$  とすると、 $\{W\}$  は期待値ベクトル  $\{\mu\}$ 、共分散行列  $\Sigma_w$  の多変量正規分布  $N(\{\mu\}, \Sigma_w)$  となる。 $\{W\}$  を  $p$  次元列ベクトル  $\{W_1\}$  と  $n-p$  次元列ベクトル  $\{W_2\}$  に分割すると、 $\{\mu\}$  および  $\Sigma_w$  は次のように分割される。

$$\{W\} = \begin{bmatrix} \{W_1\} \\ \{W_2\} \end{bmatrix} \quad \{4-17\}$$

$$\{\mu\} = \begin{bmatrix} \{\mu_1\} \\ \{\mu_2\} \end{bmatrix} \quad \{4-18\}$$

$$\Sigma_w = \begin{bmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{12} \\ \Sigma_{21} & \Sigma_{22} \end{bmatrix} \quad \{4-19\}$$

このとき、 $\{W_1\}$  を与えたときの  $\{W_2\}$  の条件付き確率分布は多変量正規分布の性質より次式で表される [4-24]。

$$N(\{\mu_2\} + \Sigma_{21}\Sigma_{11}^{-1}\{W_1 - \{\mu_1\}\}, \Sigma_{22\cdot 1}) \quad \{4-20\}$$

ただし

$$\Sigma_{22\cdot 1} = \Sigma_{22} - \Sigma_{21}\Sigma_{11}^{-1}\Sigma_{12} \quad \{4-21\}$$

である。

$\{W_1\}$  は標本データとして既知であり、 $\{\mu_1\}$  および  $\Sigma_{11}$  は  $\{W_1\}$  から求めることが可能である。4.3.2 の最尤推定を用いて  $\mu$  および  $\sigma^2$  の値を求めることにより、 $\{\mu_2\}$  および  $\Sigma_{12}$ 、 $\Sigma_{21}$ 、 $\Sigma_{22}$  を求めることができる。式 {4-21} について 4.3.2 の式 {4-8} および式 {4-9} に示す conditional simulation を行い、条件付き確率分布に従う観測地点以外の  $\{Z_{est}\}$  を発生させる。このとき、条件付き期待値は

$$\mu_{est} = \{\mu_2\} + \Sigma_{21}\Sigma_{11}^{-1}\{W_1 - \{\mu_1\}\} \quad \{4-22\}$$

である。観測地点以外の  $Zv_j (j=1,2,\dots,n-p)$  は、

$$Zv_j = \{Z_{est}\} \quad \{4-23\}$$

となる。

## 4.4 最適配置の評価関数と探索手法

### 4.4.1 最適配置の評価関数

土壌汚染調査におけるサンプリング地点配置の最適性は調査の目的によって異なる。調査目的として領域全体の平均的な有害物質濃度を把握することや、領域内の高濃度域を特定することなどが挙げられる。土壌汚染対策法では溶出量基準あるいは含有量基準を超える高濃度域を特定することを土壌汚染概況調査の目的としている。本章でも同様に領域内の有害物質の高濃度領域を把握することを目的とした。対象領域内の有害物質の高濃度域を把握するために、サンプリング地点配置の最適性を判断する評価関数を定義する。

まず、対象領域を正方形メッシュ分割し、それぞれのメッシュの中心をサンプリング地点の候補とした。領域内のサンプリング地点候補はメッシュの数だけ存在し、全地点とはメッシュの個数を指す。サンプリング地点の座標は(X,Y)の離散変数で表すことが可能で、サンプリング地点の配置の組み合わせは全メッシュ個数 $n$ とサンプリング個数 $p$ により ${}_nC_p$ で与えられる。座標を連続変数で定義すると、サンプリング地点および地点配置の組み合わせは無数に存在するため、最適配置を評価することが計算機の制約上困難になる。また解析結果を検証することも困難であるため、領域をメッシュに分割して離散化した平面座標において、サンプリング地点の最適配置を求めることにした。

あるサンプリング地点配置の有用性を評価する場合、その地点配置から得られる観測データから未知地点の有害物質濃度を推定し、全地点の濃度分布を得る。そして全地点の真の濃度分布に最も近くなるような濃度値が得られるサンプリング配置を最適な配置と考える。評価関数としては、観測あるいは推定した濃度と、真の濃度の差の二乗和を各地点について計算し、全地点での差の二乗和の期待値を評価関数として設定する。評価関数の値が最小の配置が最適配置である。しかし実際には真の場が未知であることが多い。このため図4-2 に示すモンテカルロ的手法を用いて各模擬真の場について全地点での差の二乗和の期待値を計算し、すべての模擬真の場における期待値の期待値を求めることにした。以下にその手順を示す。

本章では西村らの研究で用いた地球統計学的手法を用いて、あいまいな事前情報を活用することによる土壌試料採取地点の最適配置決定手法を提案する。手順はほぼ同様であるが、あいまいな事前情報を導入するため手順1が若干異なる。手順2、手順3、手順4、手順5は西村の手法と同様である。手順6、手順7では、西村らが場に存在する汚染物質の総量を正確に推定するため全地点の総量の推定誤差を求めたのに対して、本章では高濃度地点を正確に推定するために各地点の推定誤差を求める。

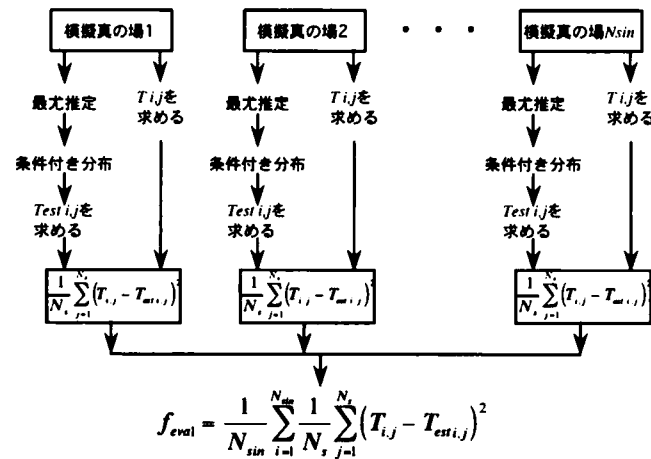


図4-2 評価関数の求め方

- 手順 1 領域で既知の情報が存在しない場合は 4.3.2 に示す unconditional simulation を、観測地点のデータが存在する場合は conditional simulation を用いて実際には未知の真の場の確率的標本(模擬真の場)を多数 ( $N_{sin}$  個) 発生させる。ここで発生させた模擬真の場は領域全体に均等に配置された離散的な場であり、設定した全地点がサンプリング地点候補となる。このとき最初に模擬真の場発生のために用いる汚染物質の空間的確率分布の母数 ( $Z_i$  の期待値  $\mu$ 、分散  $\sigma^2$ 、相関スケール  $C_L$ ) として unconditional simulation の場合は経験的情報から決定した母数 ( $Z_i$  の期待値  $\mu_0$ 、分散  $\sigma_0^2$ 、相関スケール  $C_{L0}$ ) を用いる。
- 手順 2 発生した各模擬真の場において、新たなサンプリング地点候補から得られる観測データを用いて 4.3.3 に示した方法で最尤推定を行い、確率分布の母数を推定し直す。本章では対象とする場のスケールを考慮して相関スケールは 5m から 200m まで 1m 間隔で変化させて尤度関数を最大にする相関スケールを母数として選択した。
- 手順 3 手順 2 で推定した母数を用いて、サンプリング候補地点から得られるデータで条件付けした場の条件付き期待値を 4.3.4 に示した方法で求める。
- 手順 4 手順 3 で推定した場の条件付き期待値から対象領域内の全地点の汚染物質の推定値  $\{T_{est}\}$  を求める。
- 手順 5 別に、手順 1 で発生した模擬真の場における真の濃度値  $\{T\}$  を求める。
- 手順 6 各地点について推定値  $\{T_{est}\}$  と真の濃度値  $\{T\}$  の推定誤差の 2 乗を求め、全地点の差の二乗和の平均値を算定する。
- 手順 7 各模擬真の場において求めた推定誤差の 2 乗の領域内平均値の確率的期待値を算定してサンプリング地点配置の最適性の評価関数とする。

このとき、評価関数は次式で表される。

$$f_{eval} = \frac{1}{N_{sin}} \sum_{i=1}^{N_{sin}} \frac{1}{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} (T_{i,j} - T_{est,i,j})^2 \quad \{4-24\}$$

ここで

$N_{sin}$  : 模擬真の場の数

$N_s$  : 全サンプリング採取候補地点の数

$T_{i,j}$  : 模擬真の場  $i$  の地点  $j$  の濃度

$T_{est,i,j}$  : 条件付き確率分布より推定した模擬真の場  $i$  における地点  $j$  での濃度

である。 $f_{eval}$ では各地点について模擬真の場の濃度と推定した濃度の差の二乗和を求め、全地点について平均を求め、模擬真の場について平均を得る。 $f_{eval}$ は高濃度地点を正確に推定することで評価関数の値が大きく改善するので、高濃度地点を重視して推定するための評価関数であるといえる。

以上の手順が一つの配置候補についての評価関数の計算方法である。この評価関数を最小にする配置を探索する。ここで提案した評価関数の下での最適配置は、確率的に最適という意味であり、必ずしもある1つの真の場において、各地点の有害物質の推定値と真の有害物質濃度値の差の場全体での2乗平均が最小になるというわけではない。実データの下で可能性のある、十分な数（理想的には無限個）の真の場において有害物質濃度を推定した場合に、各地点での有害物質濃度の推定値と真の値の差の場全体での2乗平均の期待値が最も小さい配置であるという意味である。なお、上記のようにモンテカルロ的手法を用いて推定誤差の2乗平均の期待値を求める場合には確率論的標本の数 $N_{sin}$ は多いほど良いと考えられるが、計算機の制約上 $N_{sin} = 100$ とした。

#### 4.4.2 最適配置の探索方法

$n$ を土壌採取地点候補数（全メッシュ数）とし、 $p$ をサンプリング地点数とすると、採取地点の組み合わせは ${}_nC_p$ 組存在する。 $n=125$ 、 $p=10$ の場合、 ${}_{125}C_{10}=177,367,091,094,050$ 組存在し、全組み合わせについて評価関数を計算させるのは不可能に近い。西村らは最適配置を探索するアルゴリズムとして遺伝アルゴリズムを用いたが、計算時間の制約から最適解に近づいていない可能性が残された。木内ら[4-25]は、遺伝アルゴリズムの他にニューラルネットワークアルゴリズム[4-26]などに用いられる逆誤差伝搬法にヒントを得た配置探索アルゴリズムを構築した。本章では木内らに倣いこの配置探索法を「最急降下地点探索法」と呼ぶ。本手法は局所探索に適しているため、本研究では最急降下地点探索法を用いて、少なくとも局所解に到達するようにした。図4-3に最適配置探索のフローチャートを示す。以下に最急降下配置探索法の手順を示す。

手順1 サンプリング候補地点に地点番号を設定し、サンプリング地点をランダムに選択する。

手順2 これを初期配置案とする。初期配置案のうちの1地点を東西南北4方向のいずれか1方向の隣接地点に移動させた配置すべてを候補案とする。移動後の地点が領域外になる場合および他のサ

ンプリング地点と重なる場合は解候補に含めない。

手順 3 生成した各解候補案について評価関数を計算し、最も優れている解候補案を 1 つ選択する。

手順 4 初期配置案と手順 3 で選択された解候補案について評価関数を比較する。解候補案がより適している評価関数の値を持つ場合には、その解候補案を新たな初期配置案として手順 2 に戻る。初期配置案の方がより適している評価関数値を持つ場合には、地点配置が局所最適解に到達したとみなし、探索を終了する。

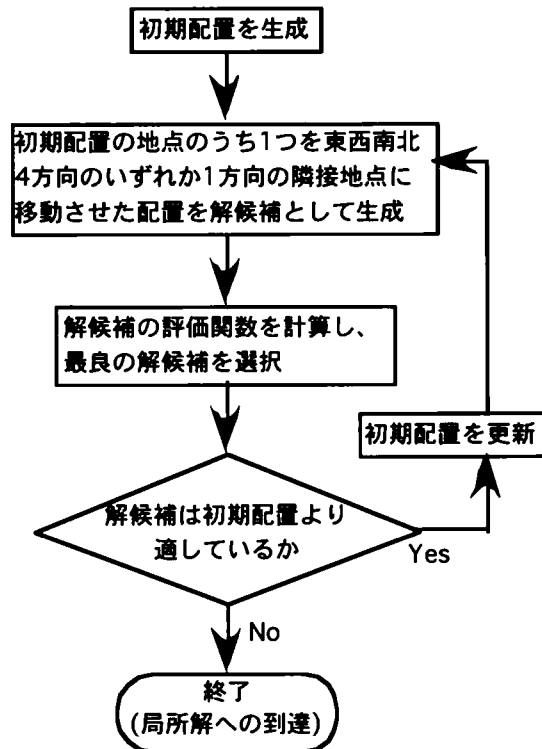


図4-3 最急降下地点探索法のフローチャート

本研究では初期配置案を 10000 組生成し、そのうち評価関数値が小さい順に 100 組の配置案を選び出し、この 100 組の初期配置について最急降下地点探索を行った。100 組の配置案の局所最適解のうち最も適した配置案を最適配置案とした。

## 4.5 あいまいな事前情報の評価と適用

### 4.5.1 対象領域及びあいまいな事前情報

あいまいな事前情報を利用する場合の有効性を検証するために、仮想の汚染場を想定して最適配置を探索した。対象領域を図 4-4 に示す。領域の大きさを 55m×55m 四方とし、サンプリング地点間隔を 5m とした。5m メッシュの中心をサンプリング地点候補とすると、サンプリング候補地点数は 11×11=121 箇所存在する。あいまいな事前情報を利用しないケースをシナリオ 1 とする。ある地点の濃度（汚染の可能性）が高そうだ



というあいまいな事前情報として図中の●の地点が指定されたと仮定し、その地点を汚染予想地点とし、シナリオ2～6とする。各シナリオと汚染予想地点を図4-5-1～図4-5-6に示す。

土壌汚染調査において対象領域に他の地点より「濃度高そうだ」というあいまいな情報が存在しているケースについて、模擬真の場を発生させる段階でこのあいまいな事前情報を満たす場を発生するようにした。以下に手順を示す。

- 手順1 他の地点より濃度高そうだという  $s$  個の地点を汚染予想地点とし、その地点に大きな有害物質濃度の対数値  $Z_k (k=1,2,\dots,s)$  を設定する。
- 手順2 領域の空間的確率分布の母数 ( $Z_i$  の期待値  $\mu$ 、分散  $\sigma^2$ 、相関スケール  $C_L$ ) を用いて模擬真の場の候補を発生させる。このうち汚染予想地点が期待値  $\mu$  より大きいという条件を満たすものを模擬真の場として保存する。あいまいな事前情報を利用しない場合 (シナリオ1) は空間的確率分布の母数を用いて発生させた模擬真の場をそのまま用いた。

汚染予想地点に与える条件はあいまいな事前情報の確実さによって変化する。領域の期待値に比較してより大きいかどうか ( $\mu < Z_k$ )、領域の期待値と分散に比較して大きいかどうか ( $\mu + \sigma < Z_k$ )、濃度基準のようにある濃度  $T_0$  に比較して大きいかどうか ( $\log(T_0) < Z_k$ )、などが考えられる。本研究ではある地点の濃度高そうだという情報のあいまいさを  $\mu < Z_k (k=1,2,\dots,s)$  という関係で定量的に表現した。他の条件を採用する場合も、最適配置候補案を選定する手順に本質的な変化はない。

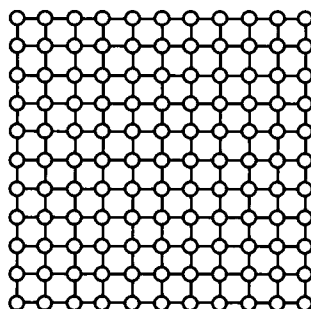


図4-4 対象領域

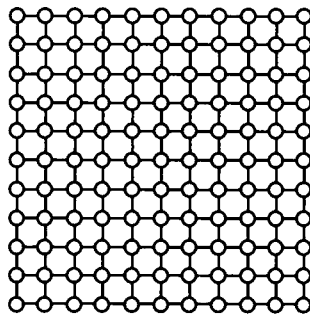


図4-5-1 シナリオ1

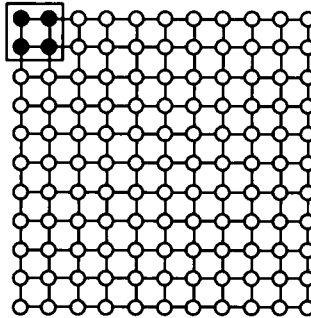


図4-5-2 シナリオ2

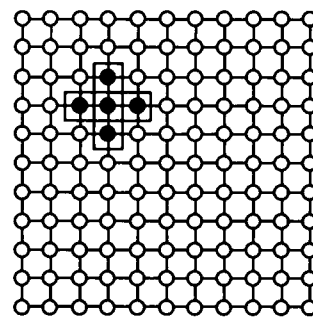


図4-5-3 シナリオ3

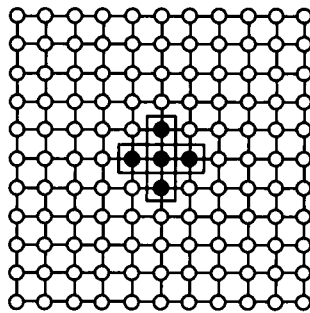


図4-5-4 シナリオ4

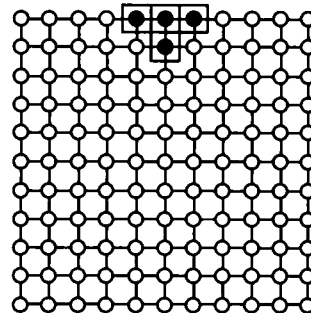


図4-5-5 シナリオ5

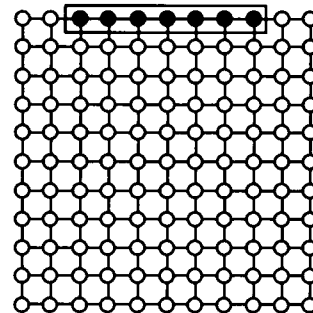


図4-5-6 シナリオ6

#### 4.5.2 模擬真の場に関するパラメータ

無情報事前分布のケース（シナリオ 1）では、unconditional simulation を用いて模擬真の場を発生させた。ここでは  $Z_i$  の期待値  $\mu=0$ 、分散  $\sigma^2=1.0$ 、相関スケール  $C_L=5, 10\text{m}$  と仮定した。シナリオ 2～6 のように汚染予想地点が存在するが濃度値などの確実な情報が存在しないケースでは、期待値  $\mu=0$ 、分散  $\sigma^2=1.0$ 、相関スケール  $C_L=5, 10\text{m}$  と仮定し、汚染予想地点の濃度が期待値  $\mu=0$  以上の模擬真の場を用いた。それぞれのシナリオについて 4.3.2 で述べた方法により最適配置案を探索した。相関係数の関数形として指数関数形を仮定し、 $Z_i$  の相関スケール  $C_L$  を 5, 10m と仮定した場合の地点間距離と相関係数の関係を図 4-6 に示す。図に示すように地点間距離が同じなら相関スケールが小さいほど相関係数が小さくなる。

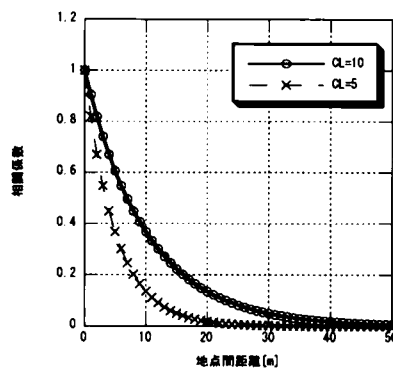


図4-6 地点間距離と相関係数

### 4.5.3 探索結果

サンプリング地点を 10 個所として最適配置案を探索した。相関スケール  $C_L=10\text{m}$  の探索結果を図 4-7-1～図 4-7-6 に、相関スケール  $C_L=5\text{m}$  の探索結果を図 4-8-1～図 4-8-6 に示す。図中の●の地点が最適配置地点である。汚染予想地点を設定しないシナリオ 1 の探索結果（図 4-7-1 および図 4-8-1）では、採取地点の配置が領域内で均等に分布していない。これは最尤推定法での濃度分布の母数の推定において、様々な距離での濃度差のデータが必要になるためと考えられる。シナリオ 2 からシナリオ 6 のあいまいな事前情報を与えた場合（図 4-7-2～図 4-7-6 および図 4-8-2～図 4-8-6）には、最適配置探索結果が設定した汚染予想地点のいくつかを含むという傾向が見られた。図中の四角で囲まれた地点が汚染予想地点である。 $C_L=5\text{m}$  の探索結果のほうが  $C_L=10\text{m}$  の探索結果よりも汚染予想地点にモニタリング位置が集まる傾向が見られ、図 4-7-4 と図 4-8-4 でその傾向が顕著であった。図 4-6 に示すように同じ地点間距離では、相関スケールが大きいほど地点間の相関が大きくなるという傾向がある。 $C_L=10\text{m}$  では地点間の相関が大きいため、サンプリング地点間距離が離れてもサンプリング地点間の濃度分布をある程度推定することができる。このため濃度分布を推定しにくい対象領域の境界をサンプリング位置とする配置案が選ばれたと考えられる。 $C_L=5\text{m}$  では地点間の相関が小さいため、汚染予想地点を設定した中央部とその周辺にサンプリング地点配置を増やすことにより汚染の可能性が高い領域を重点的に調査できるような配置を取ったと考えられる。図 4-7-6 と図 4-8-6 でも同様に、 $C_L=5\text{m}$  の探索結果のほうが  $C_L=10\text{m}$  の探索結果よりもサンプリング地点が汚染予想地点の周辺（図中の上側）に集まる傾向が見られた。あいまいな事前情報を利用する場合、汚染予想地点の条件の内容だけでなく対象領域における統計的相関スケールによっても、最適配置探索結果が変化した。本章の最適配置探索で与えた相関スケールは 10m と 5m の二つのケースのみであるが、5m のほうが 10m よりもサンプリング地点が汚染予想地点に集まる傾向が見られた。ただし相関スケールをさらに小さく与えた場合、空間的な相関が非常に弱い濃度分布となり、汚染予想地点に集まる傾向が見られないことも考えられる。また、相関スケールをさらに大きく与えた場合、空間的に一様な分布となり、汚染予想地点に集まる傾向が見られないことが考えられる。

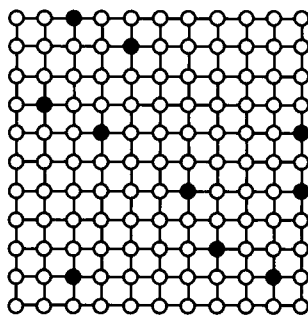


図4-7-1 シナリオ1

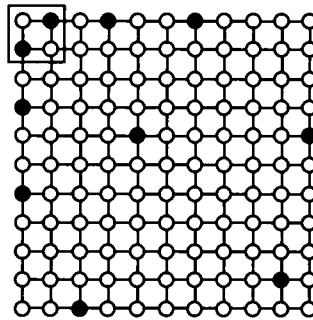


図4-7-2 シナリオ2

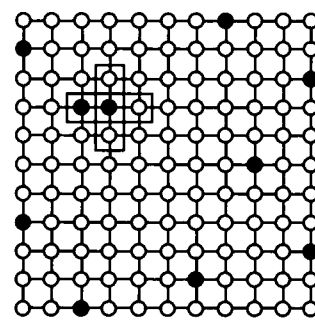


図4-7-3 シナリオ3

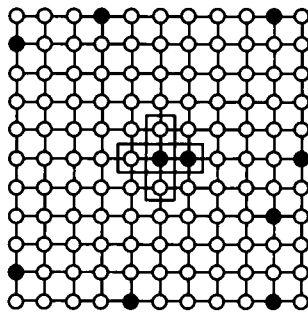


図4-7-4 シナリオ4

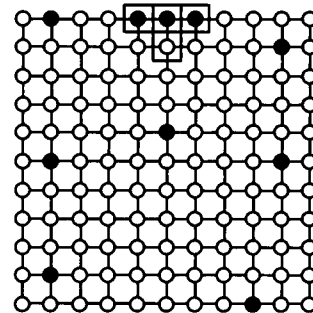


図4-7-5 シナリオ5

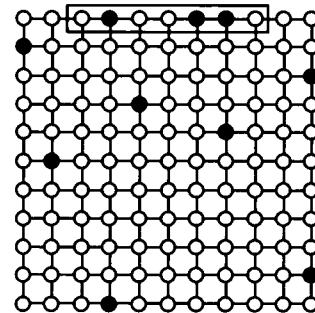


図4-7-6 シナリオ6

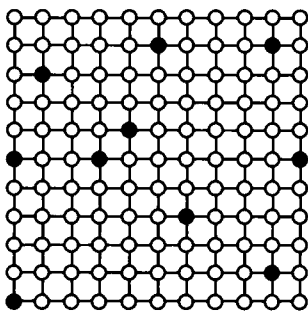


図4-8-1 シナリオ1

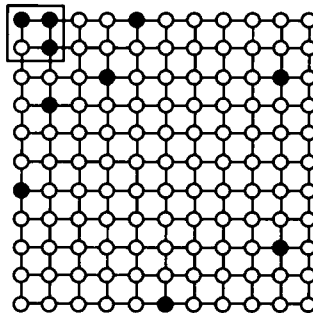


図4-8-2 シナリオ2

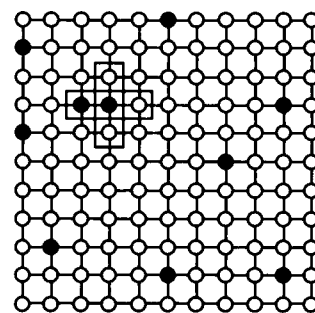


図4-8-3 シナリオ3

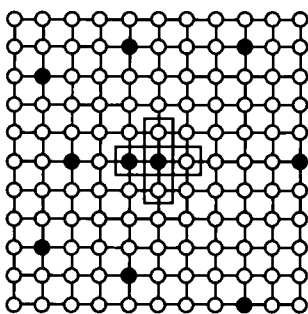


図4-8-4 シナリオ4

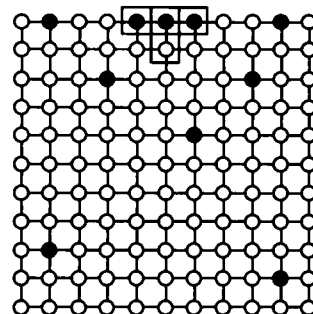


図4-8-5 シナリオ5

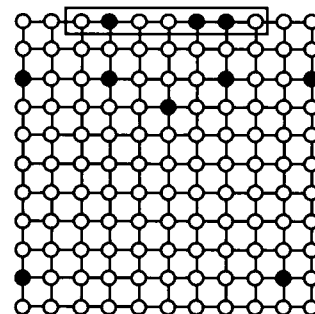


図4-8-6 シナリオ6

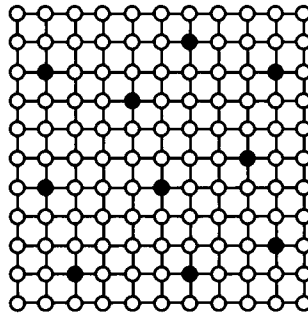


図4-9 標準的配置

あいまいな事前情報を用いないケースと用いるケースによる探索結果について領域全体の濃度分布を推定した場合の推定精度の評価を行った。各最適配置探索結果から得られた 10 地点の模擬真の場の濃度データをもとに母数を最尤推定する。得られた母数をもとに conditional simulation を行い、濃度データの得られていない  $121-10=111$  地点について模擬真の場の濃度を推定した。得られた推定結果について、各地点の推定結果と模擬真の場の濃度との誤差の 2 乗和を算定した。これを発生させる模擬真の場の数だけ繰り返し、推定精度を示す評価関数（式 {4-25} 参照）とした。模擬真の場数は  $N_{sim} = 100$  とした。

$$\frac{1}{N_{sim}} \sum_{i=1}^{N_{sim}} \frac{1}{121} \sum_{j=1}^{121} (T_{est} - T_j)^2 \quad \{4-25\}$$

表 4-1 に各シナリオ条件下での最適配置案の評価関数値を示す。ただし模擬真の場の発生に用いた乱数は最適配置探索に用いた乱数と同一ではない。また、同表には図 4-9 に示す均等配置案の評価関数値を併せて示した。

表 4-1 より、事前情報を利用しないシナリオ 1 の条件下（相関スケール  $C_L=5m$ ）で比較した結果、図 4-7-1 の配置案が図 4-7-2～図 4-7-6 の配置案に比較してより適しているという結果が得られた。また、相関スケール  $C_L=10m$  のケースでは図 4-8-1 の配置案が図 4-8-2～図 4-8-6 の配置案よりも適しているという結果が得られた。これらのことから、濃度分布に傾向が見られない場合にあいまいな事前情報を使用すると、使用しないで決定した配置案より劣る最適配置が選ばれる可能性があることがわかる。

シナリオ 1 の条件下で探索した最適配置（図 4-7-1）とシナリオ 2 からシナリオ 6 で探索した最適配置（図 4-7-2～図 4-7-6）の評価関数値を比較した結果、図 4-7-2～図 4-7-6 は図 4-7-1（シナリオ 1）に比較してより適しているという結果が得られた。同様に、シナリオ 2 からシナリオ 6 の条件下で、図 4-8-1 と図 4-8-2～図 4-8-6 の評価関数値を比較した結果、図 4-8-2～図 4-8-6 は図 4-8-1（シナリオ 1）と比較してより適しているという結果が得られた。これらの結果より、あいまいな事前情報を使用して選定された配置案は、その情報が正しい場合、あいまいな情報を使用しないで探索した配置案より適した配置であるといえる。

図 4-9 に示す均等配置案とシナリオ 1 の条件下での最適配置案とを比較した結果、相関スケール  $C_L=10m$  では図 4-7-1 よりも図 4-9 の均等配置のほうがより適しているという結果が得られた。この原因として 100

個の配置案について局所解を求める本手法では最適解へ到達しない可能性が考えられる。相関スケール  $C_L=5m$  では図 4-9 よりも図 4-8-1 の均等配置のほうがより適しているという結果が得られた。表 4-1 より、図 4-9 の均等配置は、シナリオ 2 からシナリオ 6 の条件下で、図 4-7-2～図 4-7-6 および図 4-8-2～図 4-8-6 よりも最適でないという結果が得られた。あいまいな事前情報を利用した最適配置探索により、均等配置よりも最適な配置を求めることができた。

表 4-1 より、図 4-9 の均等配置の評価関数値は図 4-7-1 および図 4-8-1 の配置の評価関数値に近いという結果が得られた。これらのことから、均等配置は地球統計学的手法により得られた最適配置案と確率論的に同等の最適性を持つと推察される。すなわち無情報の段階で均等配置により土壌汚染調査を行うことは妥当なことでありとえられる。

最適配置案の探索において、無情報の場合に期待値  $\mu=0$ 、分散  $\sigma^2=1.0$ 、相関スケール  $C_L=5, 10m$  と仮定したが、均等配置では仮定をおく必要はない。本章の探索における仮定はある程度妥当であったと考えられるが、 $C_L=10m$  と仮定した最適配置探索結果は均等配置よりも最適でないという結果が得られた。このことから、無情報の場合の最適配置探索では、仮定した空間的統計構造の母数により、探索された最適配置案が均等配置よりも最適でなくなることもあり得る。

表4-1 各シナリオ条件下での最適配置の比較

		検証する地点配置 ( $Q=10$ )						
		図4-7-1	図4-7-2	図4-7-3	図4-7-4	図4-7-5	図4-7-6	図4-9
検証条件	図4-5-1	9.03E+00	9.16E+00	9.20E+00	9.39E+00	9.49E+00	1.01E+01	8.68E+00
	図4-5-2	5.49E+01	3.07E+01					3.84E+01
	図4-5-3	1.61E+01	1.17E+01					1.80E+01
	図4-5-4	3.88E+01	2.29E+01					3.02E+01
	図4-5-5	4.42E+01	2.79E+01					3.62E+01
	図4-5-6	3.85E+01	3.07E+01					3.67E+01
		検証する地点配置 ( $Q=5$ )						
		図4-8-1	図4-8-2	図4-8-3	図4-8-4	図4-8-5	図4-8-6	図4-9
検証条件	図4-5-1	1.00E+01	1.26E+01	1.49E+01	1.16E+01	1.15E+01	1.14E+01	1.03E+01
	図4-5-2	8.21E+01	6.37E+01					7.97E+01
	図4-5-3	3.05E+01	2.24E+01					8.00E+01
	図4-5-4	4.48E+01	2.37E+01					2.98E+01
	図4-5-5	4.02E+01	3.42E+01					3.65E+01
	図4-5-6	4.11E+01	3.44E+01					3.72E+01

## 4.6 実地の土壌汚染調査への適用

### 4.6.1 対象領域及び実測データ

西村の研究では清掃工場の近くのグラウンドにおいて深さ 5cm までの表層土壌を採取し、重金属類濃度分布を得ていた。図 4-10 に西村らの土壌汚染調査地点を示す。土壌採取地点は総数 125 地点であり、メッシュの間隔は 5m であった。重金属類のうち土壌中マグネシウム、クロム、ニッケル濃度は対数正規分布を示していた。ニッケルの濃度分布を図 4-11 に示す。図 4-11 において各地点の円の面積がその地点での元素濃度の大きさに比例している。

本節ではあいまいな事前情報を与えない場合およびあいまいな事前情報を与えた場合について最適配置案を探索した。得られた探索結果について図 4-11 の濃度分布を真の場としてあいまいな事前情報の利用の有効性を検証する。サンプリング地点数は 20 箇所に設定することとした。

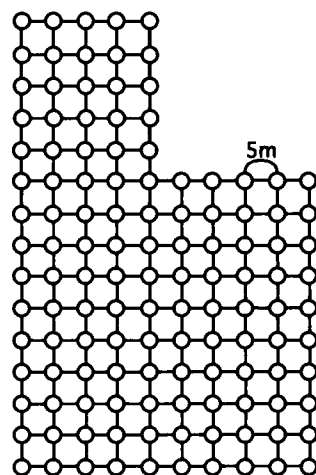


図4-10 土壌汚染調査地点

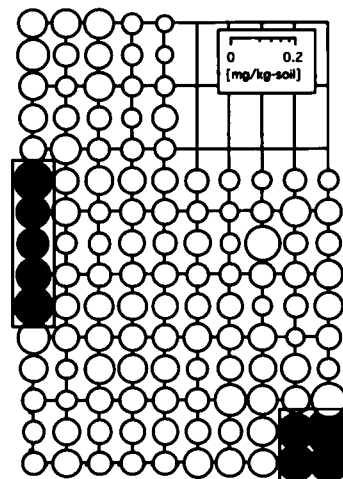


図4-11 Niの濃度分布

### 4.6.2 追加サンプリング

20 地点のサンプリング地点を選択する場合、サンプリング戦略として一度に 20 地点をサンプリングする方法の他に、10 地点についてサンプリングを行いその観測データから新たに最適な 10 地点を探索して採取する 2 段階探索法などが考えられる。このようにサンプリング地点を多段階に分けて決定する効果を確認するため、最適配置案を探索する際、以下の 3 通りの戦略を設定した。

戦略 1 第一回目に 20 地点で全てのサンプリング位置を決定する。

戦略 2 第一回目に 10 地点でサンプリングを行った後、第二回目に 10 地点の位置を最適追加してサンプリングを行う。

戦略 3 第一回目に 10 地点でサンプリングを行った後、第二回目に 5 地点を最適追加してサンプリングを

行い、第三回目に 5 地点を最適追加してサンプリングを行う。

いずれの戦略でも観測データの無い第一回目のサンプリング地点の最適配置案探索では最初に事前分布を仮定する必要がある。汚染予想地点が無い場合、期待値 $\mu=0$ 、分散 $\sigma^2=1.0$ 、相関スケール $C_L=10\text{m}$ と仮定して模擬真の場を発生させた。Niに関する汚染情報がある場合、図 4-11 の●の地点を汚染予想地点と仮定し、四角で囲んで示した。この汚染予想地点 $(k=1,2,\dots,s)$ について $\mu < Z_k(k=1,2,\dots,s)$ の条件を満たし、他の地点が与えられた期待値 $\mu=0$ 、分散 $\sigma^2=1.0$ 、相関スケール $C_L=10\text{m}$ を満たす模擬真の場を発生させた。

戦略 2 での第二回目の追加サンプリング地点は、観測データとして第一回目の採取地点の濃度を用いて conditional simulation を行い、発生させた模擬真の場を用いて最適配置案を探索した。戦略 3 についても同様に行い、第三回目のサンプリング地点は第一回目と第二回目の採取地点の濃度を用いて conditional simulation を行い、発生させた模擬真の場を用いて最適配置案を探索した。

#### 4.6.3 探索結果

あいまいな事前情報を使用しないケースの最適配置結果を戦略毎に図 4-12-1～図 4-12-3 に示す。また、あいまいな事前情報を使用するケースの最適配置探索結果を戦略毎に図 4-13-1～図 4-13-3 に示す。図 4-12-1 と図 4-13-1 を比較すると、あいまいな事前情報を使用しないケースは領域内で比較的均等な配置をとるのに対して、使用したケースでは汚染予想地点を含むような配置をとった。図 4-12-2 と図 4-13-2 における第二回目のサンプリング地点配置は、第一回目のサンプリング地点配置のうち高濃度地点の近傍と、第一回目にサンプリング地点を配置していない疎な領域に配置された。図 4-12-3 と図 4-13-3 における第三回目のサンプリング地点配置も同様に、第一回目と第二回目のサンプリング地点配置の高濃度地点の周囲と、第一回目にサンプリング地点を配置していない疎な領域に配置された。

あいまいな事前情報の有無と戦略 1、2、3 の組み合わせで指定される検討ケース毎に最終的に得られた 20 地点の最適配置探索結果について、評価関数値を用いて最適案の優劣がどのように変化するかを検討した。各最適配置案探索結果から得られた 20 地点の濃度データを基に最尤推定して空間的統計構造を表す母数を推定し、20 地点の濃度データと母数から、濃度データの得られていない  $125-20=105$  地点の濃度分布を推定した。得られた推定結果について、各地点の推定濃度結果と真の濃度との差の 2 乗和を式 (4-26) により算定し、各配置案の優劣を評価する指標とした。

$$\frac{1}{125} \sum_{j=1}^{125} (T_{est} - T_j)^2 \quad (4-26)$$

標準的な均等配置と比較するために図 4-14-1～図 4-14-3 に示す 3 つの均等配置についても評価を行った。これら 3 つの均等配置案は西村の研究において学生が主観で選定した配置案のうちニッケルの濃度分布の推定結果が良かったものを選択した。



式(4-26)で定義される指標を用いた算定結果を表 4-2 に示す。表より、あいまいな事前情報がある場合とない場合で、最適な結果が得られたサンプリング戦略は戦略 2 であり、次いで戦略 3、戦略 1 の順になった。戦略 2 と戦略 3 が戦略 1 より評価指標値が良いことから、あいまいな事前情報だけでなく、事前濃度情報を利用する多段階サンプリング法の有効性が示された。図 4-12-1～図 4-12-3 より、あいまいな事前情報がない場合でも、多段階サンプリングを行うことにより、高濃度地点を含むようなサンプリング地点配置案を探索できることがわかる。

多段階サンプリングのうち、戦略 3 より戦略 2 が適しているという結果が得られた。採取地点の組み合わせ数は戦略 1 で  ${}_{125}C_{20}$  組であり、戦略 2 で  ${}_{125}C_{10} \times {}_{115}C_{10}$  組、戦略 3 で  ${}_{125}C_{10} \times {}_{115}C_5 \times {}_{110}C_5$  組である。全組み合わせ数は戦略 1 < 戦略 2 < 戦略 3 である。二回目以降の配置探索において戦略 3 では配置数が少ないために 1 回の配置探索の組み合わせの自由度が少ない。戦略 3 では 10 地点配置でも 15 地点配置でもその都度に最適な配置案を探索しているため、得られた 20 地点の配置は 10 地点配置でも 15 地点配置でも最適な配置案を含んでいる。これら前回の配置はより適した事前情報を与えてくれるが最終的な地点配置に直接影響を与えてしまう。このため 20 地点の配置探索では戦略 2 のほうが適しているという結果が得られたと考えられる。

あいまいな事前情報の有無による推定精度の評価結果より、あいまいな事前情報がある場合とない場合とでは、あいまいな事前情報がある場合のほうが領域の濃度分布をより精度よく推定できた。特に、図 4-12-2 における第一回目のサンプリング地点配置は図 4-13-2 における第一回目のサンプリング地点配置と比較して、あいまいな事前情報がないため高濃度地点をほとんど含んでいない。あいまいな事前情報を組み込むことは第一回目のサンプリング地点を効率的に配置するために有効であると考えられる。

図 4-14-1～図 4-14-3 の均等配置と戦略 1 の最適配置案とを比較すると、あいまいな事前情報のない場合には均等配置 1 より優れているが均等配置 2、3 より劣るという結果が得られた。この原因として 100 個の配置案について局所解を求める本手法では最適解へ到達しない可能性が考えられる。あいまいな事前情報がある場合には均等配置よりもあいまいな事前情報を組み込んだ地点配置案のほうが優れているという結果が得られた。本研究の手法により選定される配置案はあいまいな事前情報が存在しない場合には均等配置より優れているとはいえないが、あいまいな事前情報を使用できる場合において、効果的により優れた配置案を得るために有効な手法であると考えられる。

表 4-2 における評価は土壌中ニッケル濃度分布のみを対象にして行ったものであり、他の汚染物質についても同じ評価結果が得られる保証はない。本手法により得られる最適配置案は確率的に最適という意味であり、必ずしもある一つの真の場に対して汚染物質の推定値と真の濃度値の推定誤差の二乗の領域内平均が最小になるというわけではない。実データの下で可能性のある、十分な数（理想的には無限個）の真の場において汚染物質を推定した場合に、推定誤差の二乗の領域内平均が最も小さい配置であるという意味である。統計的構造が異なる他の場所において全地点のサンプリングを行って有害物質の濃度分布を入手し、本手法によって解析することによって多段階サンプリング法や事前情報利用の有効性が一般化されると考えられる。

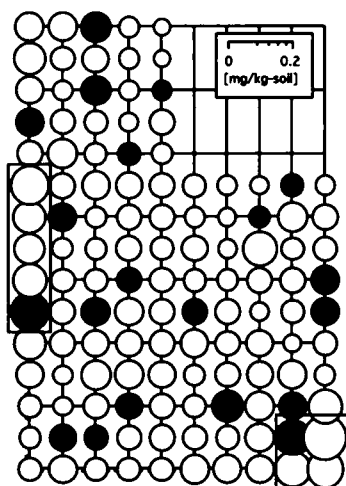


図4-12-1 戦略1

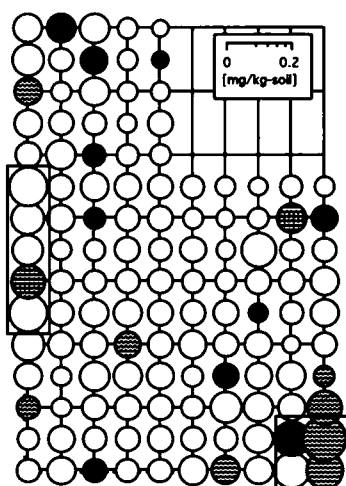


図4-12-2 戦略2

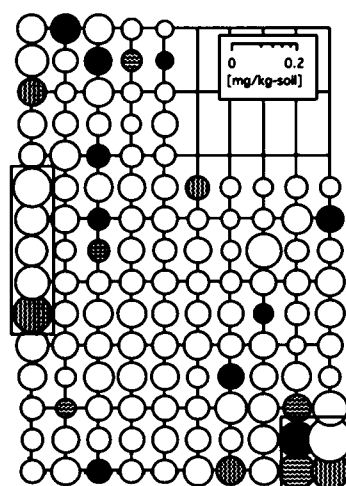


図4-12-3 戦略3

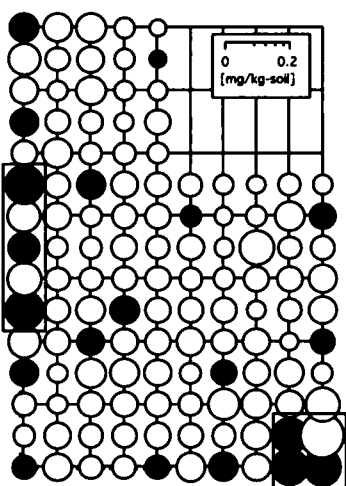


図4-13-1 戦略1

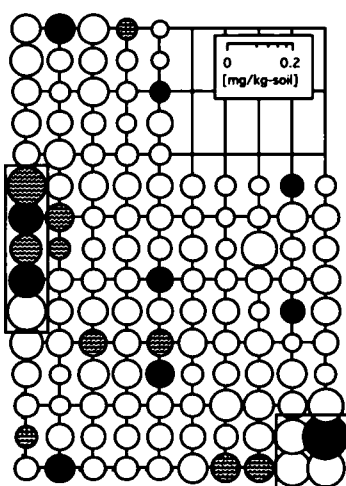


図4-13-2 戦略2

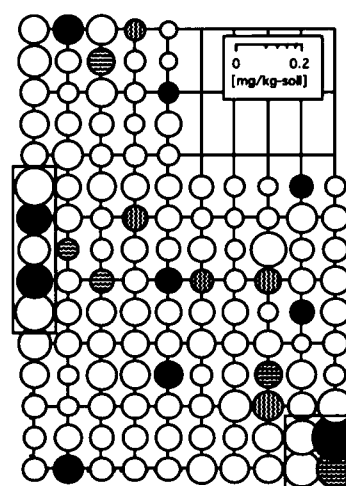


図4-13-3 戦略3

● 1回目のサンプリング地点

● 2回目のサンプリング地点

● 3回目のサンプリング地点

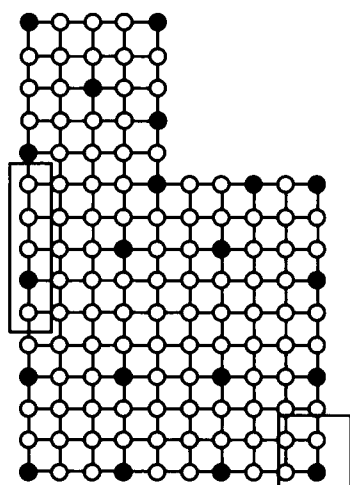


図4-14-1 均等配置1

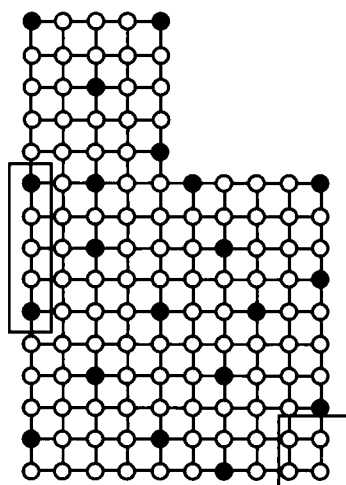


図4-14-2 均等配置2

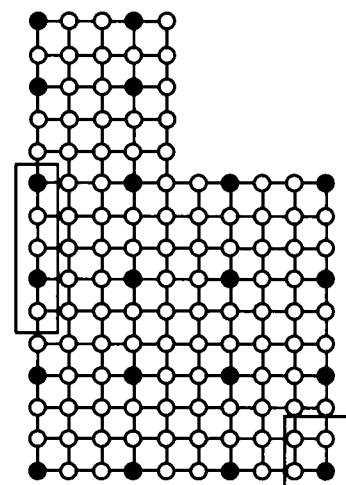


図4-14-3 均等配置3

表4-2 Niについての各戦略下での  
最適サンプリング配置の評価

	$\frac{1}{125} \sum_{j=1}^{125} (T_{est\ j} - T_j)^2$		
	戦略1	戦略2	戦略3
事前情報なし	$9.4 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$7.7 \times 10^{-5}$
事前情報あり	$7.0 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$6.2 \times 10^{-5}$
	均等配置1	均等配置2	均等配置3
	$9.7 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-5}$	$8.8 \times 10^{-5}$

#### 4.7 考察

本章では土壌汚染調査のための試料採取地点を最適選定する手法として、あいまいな事前情報と事前濃度情報を利用する手法を構築した。確率論的手法を採用し、これらの事前情報を効果的に利用することにより最適な試料採取地点配置を選定する方法を提案した。

仮定の汚染場（全地点 121 地点）においてサンプリング地点を 10 地点に設定して最適配置案を探索した結果、あいまいな事前情報に基づいて汚染予想地点を設定することにより、設定した汚染予想地点を含むという最適配置案探索結果が得られた。汚染予想地点は互いに隣接する 4～7 地点で設定したが、探索結果ですべての汚染予想地点を含むような非効率な最適配置案は選択されなかった。本章で汚染予想地点に与えたあいまいな事前情報は、探索結果に影響を与えないほど弱くもなく、汚染予想地点がすべて土壌採取地点に選ばれるほど強くもないと言える。このため本章で設定したあいまいな事前情報の与え方は妥当であると思われる。また、特定の地点における分析データなどの確実性の高いデータ（濃度情報）はないが、「このあたりの濃度が高そう」というあいまいな事前情報が与えられた場合に本手法が有効であると考えられる。

最適配置案探索結果は、汚染予想地点だけでなく場における有害物質濃度の相関スケールによっても変化

した。本章の最適配置探索で与えた相関スケールは10mと5mの二つのケースのみであるが、5mのほうが10mよりもサンプリング地点が汚染予想地点に集まる傾向が見られた。相関スケールの小さい（距離相関の弱い）土壌汚染場においては、汚染予想地点以外のサンプリング地点は均等配置に近くなると推察される。相関スケールを大きく与えると、汚染予想地点と対象領域の境界端の地点にサンプリング地点が分布する傾向が見られた。相関スケールの大きい（距離相関の強い）土壌汚染場においては、地点間距離が離れても濃度分布を統計的にある程度推定できるため、汚染予想地点以外のサンプリング地点は汚染予想地点から離れた地点を選定することが明らかになった。本章で用いたあいまいな事前情報を適用する手法では、対象場における有害物質濃度の相関スケールの値によって探索結果が大きく異なった。本手法を用いる際には、事前の土壌汚染調査結果などから信頼できる相関スケールを、例えば最尤推定により把握しておくことにより、より最適な配置が得られると考えられる。

最適配置探索の結果得られた最適配置案について、最適配置された地点で得られた有害物質濃度から全地点の濃度を推定し、推定誤差の期待値を指標にして配置案の最適性を検証した。あいまいな事前情報がない場合とある場合の最適配置案探索結果について、あいまい事前情報が与える種々のシナリオ設定のもとに、模擬真の場の推定誤差の期待値を算定した。あいまい事前情報がある場合は、その事前情報が正しい場合、あいまいな事前情報がない場合と比較して、最適な配置案が得られることが明らかとなった。また、あいまい事前情報がないシナリオ設定のもとに模擬真の場の推定誤差の期待値を算定した結果、あいまいな事前情報が正しくない場合には、最適な配置案は得られないことが明らかとなった。

125 地点の実濃度データが得られている領域について、20 地点を試料採取地点候補として最適配置案の探索を試みた。あいまいな事前情報がある場合とない場合について、多段階サンプリングの効果を比較した。第二回目および第三回目のサンプリング地点は、前回のサンプリングにより高濃度データが得られた地点の近傍と、第一回目にサンプリング地点が選定されていない疎な領域に集まるという傾向が明らかとなった。前回のサンプリングにより低濃度データが得られた地点の周辺にはサンプリング地点が選定されなかったことから、本章の確率論的手法は事前濃度情報を有効に利用できる手法であると言える。事前の調査によりに特定の地点で高濃度データが得られた場合にサンプリング地点を追加する場合、高濃度地点周辺をどの程度採取し、低濃度地点や採取していない領域をどの程度採取するかを含めた最適追加サンプリング地点の決定手法として有効である。

最適配置に基づいて調査した結果による真の汚染状況の推定精度を実際に汚染調査が実施された場において検討した。あいまいな事前情報がある場合とない場合とで、最適配置案が得られたサンプリング計画戦略は戦略 2（最初に 10 地点調査した後、10 地点を最適追加する戦略）であった。あいまいな事前情報がない場合でも、多段階のサンプリング計画戦略に基づいた土壌汚染調査を行えば、初回の調査で得られる濃度情報を利用して高濃度地点に着目しながら対象領域の濃度分布を正確に推定できる汚染調査手順を計画することができる。

最尤推定で得た母数を用いて条件付き確率分布を求める本研究で採用した手法では、未知地点の不確定性

を必ずしも正確に評価することはできないことが指摘されている。[4-21] 場の統計的空間構造を推定した上で、対象領域に存在する有害物質の濃度を推定する手法にはまだ改善の余地が残されている。現在、基準値を超える領域を土壤汚染対策法に基づいて指定区域として公表しているが、指定区域外の調査結果などは指定区域台帳に記載されていない。このため本章では土壤汚染対策法に基づき実施された土壤汚染調査結果を利用して市街地土壤汚染平面濃度分布を推定する方法については検討していない。これら基準値以下の濃度データを含めて、日本全国の市街地の土壤汚染調査結果を用いれば、本章の手法で重要な役割を果たす場の統計的相関構造を決定する母数のデフォルト値を物質毎に決定できると考えられる。また、本章で用いた最適配置探索手法の改善すべき点や土壤汚染調査への適用可能性と適用限界についても知見が得られると期待される。

#### 4.8 まとめ

本章では地球統計学的手法を用いて場の不確定性を考慮し、最適なサンプリング地点を選択する手法を提示し、同手法を適用する際に事前情報を利用することの有効性を検討した。得られた主要な結論を以下に示す。

- (1) ある地点の濃度が高そうだというあいまいな事前情報は存在するが、濃度の分析値などの確実な情報は存在しない状況下で最適サンプリング地点配置を探索した結果、あいまい情報もない状況下で選定した配置案より優れた配置結果が得られた。あいまいな事前情報を利用することおよびその利用手法の有効性が示された。
- (2) 観測濃度データが無い段階においてあいまいな事前情報を用いることにより優れた配置案を得ることができた。多段階のサンプリング計画戦略に基づいて土壤汚染調査を行うことにより、領域の有害物質濃度分布を正確に推定できることを示した。このことから、多段階サンプリングの有効性が示された。

#### 参考文献

- [4-1] 中央環境審議会答申，土壤汚染対策法に係わる技術的事項について，2003
- [4-2] J. Carrera, E. Usunoff and F. Szidarovszky : “A method of optimal observation network design for groundwater management” , Journal of Hydrology, . 73, pp.147-163, 1984
- [4-3] S. Rouhani : “ Variance-reduction analysis” , Water Resource Research, 21, pp. 834-846, 1978
- [4-4] P. D. Meyer and E. D. Brill : “A method for locating wells in a groundwater monitoring network under uncertainty” , Water Resource Research, 24, pp.1277-1282, 1978
- [4-5] T. Tucciarelli and G. Pinder : “Optimal data acquisition strategy for the development of a transport model for groundwater remediation” , Water Resource Research, 27, pp.577-588, 1991

- [4-6] D. C. McKinrery and D. P. Loucks : "Network design for predicting groundwater contamination", Water Resource Research, 28, pp.133-147, 1992
- [4-7] R. Andricevic : "Coupled withdrawal and sampling design for groundwater supply models" , Water Resource Research, 29, pp.5-16, 1993
- [4-8] R. Andricevic : "Evaluation of sampling in the subsurface" , Water Resource Research, 32, pp. 863-874, 1996
- [4-9] B. R. James and R. A. Freeze : "The worth of data in predicting aquitard continuity in hydrogeological design" , Water Resource Research, 29, pp.2049-2065, 1993
- [4-10] B. R. James and S. M. Gorelick : "When enough is enough: The worth of monitoring data in aquifer remediation design" , Water Resource Research, 30, pp.3499-3513, 1994
- [4-11] P. D. Meyer, A. J. Valocchi and J. W. Eheart : "Monitoring network design to provide initial detection of groundwater contamination" , Water Resource Research, 30, 2647-2659, pp.1994
- [4-12] S. E. Cieniawski, J. W. Eheart and S. Ranjithan : "Using genetic algorithms to solve a multiobjective groundwater monitoring problem" , Water Resource Research, 31, pp.399-409, 1995
- [4-13] B. J. Wagner : "Sampling design methods for groundwater modeling under uncertainty" , Water Resource Research, 31, pp.2581-2891, 1995
- [4-14] Johnson-R-L, A Bayesian/Geostatistical Approach to the Design of Adaptive Sampling Programs, Presented at the Workshop and symposium on Geostatistics for geotechnical and environmental applications, Phoenix, AZ, Jan. pp.26-27, 1995.
- [4-15] M. Fagroud, M. Van Meirvenne, Accounting for Soil Spatial Autocorrelation in the Design of Experimental Trials, Soil Science Society of America Journal. 66:4, pp.1134-1142, 2002.
- [4-16] O. Marinoni, Improving geological models using a combined ordinary-indicator kriging approach, Engineering Geology 69 pp.37-45, B. R. James and S. M. Gorelick : "When enough is enough : The worth of monitoring data in aquifer remediation design" , Water Resource Research, 30, 3499-3513, 1994
- [4-17] Lin-Yu-Pin, Multivariate geostatistical methods to identify and map spatial variations of soil heavy metals, Environmental Geology. 42:1, pp.1-10. 2002
- [4-18] Sabrina Barbizzi, Characterisation of a reference site for quantifying uncertainties related to soil sampling, Environmental Pollution, 127, pp.131-135, 2004
- [4-19] Patrick Bogaert, Dimitri D' Or, Estimating Soil Properties from Thematic Soil Maps: The Bayesian Maximum Entropy Approach, Soil Science Society of America Journal, 66:5, pp.1492-1500, 2002.

- [4-20] Kai-Wei Juang, Yue-Shin Chen, Dar-Yuan Lee, Using sequential indicator simulation to assess the uncertainty of delineating heavy-metal contaminated soils, *Environmental Pollution*, 127, pp. 229-238, 2004
- [4-21] 西村留美, 米田稔, 森澤眞輔, 確率論的手法と遺伝アルゴリズムを用いた土壤汚染調査地点の最適配置, *環境衛生工学研究*, 第 13 巻第 2 号, 1999
- [4-22] 米田稔, 古市徹, 井上頼輝, 不均質帯水層における物質移動予測への確率論的アプローチ, *衛生工学研究論文集*, 19, 1983
- [4-23] 徳丸英勝, 「計数・測定—ランダムデータの処理の理論と応用」, 培風館, 1982
- [4-23] 木内智明, 米田 稔, 森澤眞輔, 大塚順基, ハイブリッド遺伝アルゴリズムを用いた土壤汚染概況調査における試料採取地点最適配置探索, *土木学会論文集*, No. 699, VII-22, pp. 11-21, 2002
- [4-24] Journel A.G. and Huijbregts CH.J, *Mining Geostatistics*, pp. 35, Academic Press, 1978
- [4-25] 木内智明, 米田 稔, 森澤眞輔, 大塚順基, ハイブリッド遺伝アルゴリズムを用いた土壤汚染概況調査における試料採取地点最適配置探索, *土木学会論文集*, No. 699/VII-22, pp. 11-21, 2002. 2
- [4-26] 馬場則夫, 小島史男, 小澤誠一, *ニュートラルネットの基礎と応用*, 共立出版, 1994

## 第五章 土壌粒子の直接摂取による曝露量評価

### 5.1 本章の目的

土壌粒子の直接摂取による健康リスクは新たな曝露経路としてダイオキシン類対策特別措置法および土壌汚染対策法で土壌管理の対象にされている。しかし、汚染土壌の直接摂取による健康被害が現に確認されていたり社会問題として大きく取り上げられているわけではなく、実態調査や曝露アセスメントはまだ始まったばかりである。土壌粒子に含まれる有害物質が人体に曝露されるというシナリオはいまだ正確に把握されていない部分が多い。

本章では土壌中の有害物質として重金属類に注目し、土壌粒子の直接摂取経路の特性による曝露経路を明らかにすることを目的とする。まず、土壌の摂食量の分布および変動を整理する。そして経口摂取により土壌粒子が消化器系に到達した場合に胃腸管内において重金属類がどの程度溶解して吸収されるかを bioavailability 試験により明らかにする。また、現在の公定法である 1N 塩酸抽出法の有効性を検証する。

### 5.2 土壌粒子の直接摂取による曝露経路

#### 5.2.1 土壌の曝露経路

汚染土壌に起因する有害物質の人への曝露経路は「人の健康の保護の観点」および「生活環境（生態系を含む）の保全の観点」から整理できる。それぞれの観点について「汚染土壌の直接曝露」経路および「他の媒体（大気、公共用水域、地下水）を通じての曝露」経路に分けられる。

人の健康の保護の観点からの曝露経路 [5-1]

##### A 汚染土壌の直接曝露

1. 汚染土壌の摂食（飛散による土壌粒子の摂食を含む）および皮膚摂食（吸収）

##### B 他の媒体（大気、公共用水域、地下水）を通じての曝露

1. 地下水等（への溶出）→飲用等
2. 大気中（への揮散）→吸入
3. 公共用水域（への土壌粒子の流出）→（魚介類への蓄積）→摂食
4. 農作物、家畜（への蓄積）→摂食

生活環境（生態系を含む）の保全の観点からの曝露経路

##### C 汚染土壌の直接曝露

1. 生活環境（不快感等）
2. 農作物、農作物以外の飼育用食物の生育阻害
3. 生態系への影響

##### D 他の媒体（大気、公共用水域、地下水）を通じての曝露



1. 生活環境（飲料水の油膜等）
2. 生態系への影響

土壤汚染対策法では人の健康の保護を目的としており C および D の生活環境の保全を直接の対象とはしていない。人の健康の保護の観点より、A-1 の直接曝露経路について土壤含有量基準を定めている。また、B-1 の間接曝露経路について土壤溶出量基準を定めている。

B-2 の曝露経路は、土壤中の揮発性の汚染物質が大気中に放出され、大気拡散によって汚染地やその周辺地域の住民が吸入して肺から摂取する曝露経路を指す。この曝露経路には大気環境基準が設定されているが、これまで汚染土壤に起因する大気汚染の事例や大気濃度レベル測定結果の報告がないことから、この曝露経路についての基準は設定されていない。

B-3 の曝露経路では、まず降雨時における土壤粒子の流出により河川・湖沼が濁り、その土壤粒子を魚介類が食べて汚染物質を吸収・蓄積する。その魚介類を人が食べることにより汚染物質が曝露されるという過程である。現段階では十分なデータや知見が得られておらず、リスク評価および基準の検討は困難であることからこの曝露経路を対象とした基準は設定されていない。

B-4 の曝露経路は、土壤中汚染物質や土壤中の肥料・農薬などが植物に吸収され食料品として人体に摂取される過程である。この曝露経路については農用地土壤汚染防止法により銅・砒素・カドミウムについて土壤環境基準が設定されている。土壤汚染対策法では有害物質使用施設などの市街地を適用対象としているが、土地取引後に農用地として使用されるケースは想定していない。このため市街地が農用地として再利用された場合にこの曝露経路が問題となる可能性を含んでおり、このような土地利用が増加する前に調査を行う必要があると考えられる。

A-1 の曝露経路である汚染土壤の摂食（飛散による土壤粒子の摂食を含む）および皮膚摂食（吸収）については土壤汚染対策法と関連する報告書にまとめられているが、いまだ解明されていない点が多く残されている。この曝露経路を明らかにするために、土壤摂食量について土壤汚染対策法関連の文献および法成立以降の文献を調査する。また、胃腸管における土壤粒子からの重金属類の溶出量については bioavailability 試験を行い現行の含有量基準に係る抽出方法の有効性を明らかにする。

### 5.2.2 土壤粒子の摂食量

経口摂取された土壤粒子は消化器系を通過して糞便と共に体外に排出される。土壤粒子の摂食量を直接測定することは困難であるため、土壤粒子に含まれる固有の元素をトレーサーとして in vivo 試験系によって土壤粒子の摂食量を推定する方法が採用されている。トレーサーとなる元素が体内に供給される要因として食品・水・大気などが考えられるが、最も大きな要因である食品中のトレーサー元素の寄与を除くことで土壤粒子の摂食量が算定される。算定式を以下に示す。

$$(\text{土壤摂食量}) = \{(\text{大便中元素総量}) - (\text{食品中元素総量})\} / (\text{土壤中元素濃度})$$

摂食試験の被験者について一定の期間についての土壌摂食量を求めることにより一日あたりの土壌摂食量 [mg/day] が推定される。

諸外国の有害物質の環境動態モデルのうち、イギリス、アメリカ、ドイツおよびオランダの代表的な 4 モデルに使われている土壌摂食量を表 5-1 に示す（文献[5-1]、pp. 39-48）。表 5-1 より、諸外国における土壌摂食量は、平均値あるいは中央値から設定しており、大人 10～60mg/day、子供 60～123 mg/day であった。一方、日本の土壌中ダイオキシン類に関する検討会第一次報告では大人 100mg/day、子供 200mg/day である。日本の設定値と諸外国モデルに使用されている土壌摂食量が異なっているのは、日本の設定値は安全側にたち、95 パーセンタイル値付近で設定しているが、諸外国は中央値、平均値を設定値としているためである。アメリカ、オランダでは安全側の評価を行うときに使用する土壌摂食量として、子供について 95 パーセンタイル値である 400mg/day と 200mg/day を挙げている。表中では示されていないが、子供の対象年齢は 0～6 歳、大人の対象年齢は 7～70 歳である。

表5-1 各モデルにおける土壌摂食量デフォルト値 [文献5-1]

モデル名	モデル作成国	設定経緯	対象年齢	土壌摂食量 [mg/day]	暴露期間 [day/year]	年平均土壌摂食量 [mg/day]
CLEA	イギリス	1998年設定	子供 1-6歳	80	365	80
			大人 7歳以上	60	365	60
CalTOX	アメリカ	1993年設定	子供 0-15歳	60	365	60
			大人 15-70歳	10	365	10
		1997年再評価	子供 -	100 400*	365	100
			大人 -	50	365	50
UMS	ドイツ	1997年設定	子供 1-3歳	250	250	123
			4-8歳	150	150	74
			大人 9歳以上	30	190	16
CSOIL	オランダ	1994年設定	子供 1-6歳	150	365	150
			大人 7-70歳	50	365	50
		2001年再評価	子供 1-6歳	100 200*	365	100
			大人 7-70歳	50	365	50
	日本	1999年	子供	200	365	200
			大人	100	365	100

()内は故意摂食。5g/dayで算出

\*: 安全側の評価を行うときに使用する土壌摂食量 (95%値)

日本は「土壌中のダイオキシン類に関する検討会第一次報告」

日本における一日土壌摂食量は「土壌中のダイオキシン類に関する検討会 第一次報告[5-2]」においてデフォルト値（大人 100mg/day、子供 200mg/day）が設定されている。このデフォルト値算定の根拠となる土壌の摂食量に係る文献報告値を表 5-2（文献[5-2]pp. 21-22 を一部改変）に示す。これらの文献値で異食症児以外の子供の推定の一人あたりの土壌摂食量は幾何平均の報告値（45～174[mg/day]）であり、95 パーセンタイル値の報告値（およそ 200[mg/day]程度）であることから、子供のデフォルト値を 200[mg/day]としている。また、大人の推定の一日あたりの土壌の摂食量の報告値（およそ 100[mg/day]未満）であることから大人のデフォルト値を 100[mg/day]としている。このデフォルト値を算出した段階では日本国内における実態調査がされていない。

表5-2-1 土壌の摂取量に係る文献報告（子供） 文献[5-2]

対象	範囲	算術平均 [標準偏差]	中央値	幾何平均 [幾何標準偏差]	95パーセン タイル値	算定方法	被験者	備考	文献
①	4~708	108 [121]	88	65 [2.96]	386	LTM (Al, Si, Ti)	米国/1-3歳/65名/3日	食物等の補正なし	[5-3]
②	40~640	--	--	--	--	MDM (Al, Si, Ti) MDM (Pb, 210Pb)	①と同じ 1-3歳, 10名/3日	食物等の補正なし ①と同じ	[5-4]
③	13~921	91	59	62 [2.23]	231	Al, Si	①と同じ	①の再解析, Al, Si, これらの平均 に正規分布を適用	[5-5]
④	23~362	105 [67]	82	90 [1.75]	201	LTM (Al, Ti, AIR)	オランダ/2-4歳/18名 /5日/保育所	食物等の補正なし	[5-6]
⑤	26~84	49 [22]	48	45 [1.57]	79	LTM (Al, Ti, AIR)	オランダ/2-4歳/6名/5 日/病院	食物等の補正なし	
⑥	Max: 6837 (Al) Max: 5549 (Si) Max: 6736 (Y) Max: 6707 (Ti)	153[852] (Al) 154[693] (Si) 85[890] (Y) 218[1150] (Ti)	29 40 9 55	--	223 (Al) 276 (Si) 106 (Y) 1432 (Ti)	MDM (Al, Ba, Mn, Si, Ti, V, Y, Zr)	米国/1-4歳/64名/8日	食物等の補正あり	[5-7]
⑦	~279 ~905 (Al) ~404 ~535 (Si) ~5821~6182	39[14] (Al) 82[12] (Si) 246[120] (Ti)	24 (Al) 59 (Si) 81 (Ti)	--	--	MDM (Al, Si, Ti)	米国/2~7歳/104名	食物等の補正あり	[5-8]
⑧	Max: 7703 (測定期 間) 1~2268 (年間推定 値)	179	45 75	--	208 1751	Al, Ba, Mn, Si, Ti, V, Y, Zr	⑥と同じ	⑥の再解析 (8元素平均による) 年間値は対数正規分布を仮定して算 出	[5-9]
⑨	--	47.5 (4日) 48.5 (30日) 48.1 (1年) 49.5 (70年)	--	--	157 (4日) 224 (30日) 105 (1年) 108 (70年)	Al, Si, Y	⑥と同じ	⑧の再解析 (Al, Si, Yの平均によ る) Monte Carlo解析による推定値	[5-10]
⑩	--	132	33	--	154	BTM (Al, Si, Ti, Y, Zr)	⑥と同じ	⑧の再解析	[5-11]
⑪	--	69	44	--	246	BTM (Al, Si, Ti, Y, Zr)	⑦と同じ	⑦の再解析	
⑫	--	220 (⑤) 170 (⑦) 195 (⑥+⑦) 250 (推奨値)	--	--	--	Al, Si, Ti, V, Yあるい はAl, Si, Ti	⑥及び⑦と同じ	⑥と⑦の再解析 $Y=x \cdot e^{(-0.122 \text{ yr})}$ で2歳児の摂取量に補正	[5-12]
⑬	--	162	--	111 [1.60]	240	LTM (Al, Ti, AIR)	オランダ/1~5歳/162 名/7日?/託児所	食物等の補正なし	[5-13]
⑭	--	213	--	174 [1.73]	429		オランダ/1~5歳/78名 /7日?/キャンプ場	食物等の補正なし	
⑮	--	93	--	74	--		オランダ/1~5歳/15名 /7日?/病院	食物等の補正なし	
⑯	Max: 380	6.8 [74.5]	1 (-2.4)	--	160	MDM, BTM (Al, Si, Ti, Y, Zr)	米国/1~3歳/64名/7日	食物等の補正あり	[5-14]
⑰	~4~1330	135 [278]	11	--	--	MDM (Al, Si, Ti)	米国/1~3歳/12名/7日	食物等の補正あり, 1名の異食症児 除くと非異食症児と変わらない	[5-15]
⑱	0~899 (BSTN) 0.515 (BFTM)	117 83	51 39	--	277 ~273	MDM, BTM (Al, Si, Ti, Cr, Y, Zr, L a, Ce, Nd)	⑬と同じ	土壌と室内ダストの計Cela brese らの余剰データ地域の子供の尿 中ヒ素濃度は算術平均摂取量を用 いた場合に一致, 中央値は算術値の 1/2	[5-16]

表5-2-2 土壌の摂食量に係る文献報告（大人および異食症児） 文献[5-2]

対象	範囲	算術平均 [標準偏差]	中央値	幾何平均 [幾何標準偏差]	95パーセン タイル値	算定方法	被験者	備考	文献
大人	①	--	60.5 (年平均)	--	--	--	--	報告値をもとに活動パターンから推定	[5-17]
	②	--	110 (Al) -232 (Ba) 330 (Mn) 30 (Si) 71 (Ti) 1288 (V) 63 (Y) 134 (Zr)	60 (Al) -71 (Ba) 388 (Mn) 31 (Si) 102 (Ti) 1192 (V) 44 (Y) 124 (Zr)	--	--	MM (Al, Ba, Mn, Si, Ti, V, Y, Zr)	米国/25~41歳/6名/9日 食物等の補正あり	[5-18]
	③	-400~620	6 [165]	<1 (-11)	--	331	MM, BTM (Al, Si, Ti, Y, Zr)	米国/22~45歳/10名/28日 食物等の補正あり	[5-19]
異食症児	①	74~13600 (Al) 142~10955 (Si) 458~12088 (Ba) 2221~12341 (Mn) 1543~11870 (Ti) 147~13325 (Y) 1269~10071 (V) 86~1695 (Zr)	--	--	--	--	MM (Al, Ba, Mn, Si, Ti, V, Y, Zr)	米国/3.5歳/1名 食物等の補正あり	[5-20]
	②	--	58 (7.2歳群, 1名除く) 41000 (7.2歳群の1名) 470 [370] (3.1歳群) 24名中4名は1000以上 (最高10300)	--	--	--	Si	ジャマイカ/ (平均7.2歳群)/28名 (平均3.1歳群)/24名 Wong (1988)の研究データの紹介 食物等の補正なし, 30名 (平均4.8歳)の排泄物中Si含量で補正	[5-21]

## 注釈

LTB (Limiting Tracer Method): 3種類の元素の排泄物と土壌中存在量を測定する方法。各元素の存在量から推定された土壌摂食量の最小値が、土壌以外の経路からの摂食が少なく土壌の最大摂食量であると仮定して、この値を土壌摂食量とする。

MM (Mass Balance Method): 排泄物、土壌に加えて、食物中の元素存在量と食べた量も把握し、食物経由で摂取された元素量を排泄中の元素量から補正する方法。

AIR (Acid Insoluble Residue): 酸不溶残渣物。

BTM (Best Tracer Method): 原則5種類の元素について、排泄物、土壌、食物中存在量を測定し、各元素についてF/S比(食物と土壌中の濃度比)を求め、最小の元素が土壌以外の経路からの摂取が少ない元素(最良元素)であると仮定して、この元素から推定される土壌摂食量を採用する方法。

土壌汚染対策法における土壌摂食量のデフォルト値は、「土壌中のダイオキシン類に関する検討会 第一次報告」と同じ値を採用している。ただし諸外国と日本では土壌・気候の違い、子供のライフスタイルの違いなどに起因する様々な相違があることから、日本における土壌摂食量について、環境省が平成12年度に土壌摂食量調査を行っている。(文献[5-1]、pp. 49-64) この調査では、BTM法(Best Trace Method)を基に解析を行っている。BTM法は、原則5種類の元素について、排泄物、土壌、食品中濃度を測定し、各元素についてF/S比(食物と土壌中の濃度比)を求め、最小の元素が土壌以外の経路からの摂取が少ない元素(最良元素)であると仮定して、この元素から推定される土壌摂食量を採用する方法である。トレーサー元素はケイ素、アルミニウム、チタン、イットリウム、ジルコニウム、ウランの6元素であり、被験者は大人33人、子供33人を対象としている。

環境省の土壌汚染調査の概要を表5-3に示す。また、土壌摂食量分布を図5-1-1、図5-1-2に示す。すべての被験者のデータを用いた土壌摂食量の算出結果には大きなばらつきがあった。このうち摂食量試験における食物試料の回収状況、大便試料の回収状況、薬品の服用状況から網掛けの対象者を除いて再算出を行っている。表5-4に再算出結果の概要を示す。定量限界未満となった元素については定量下限値を用いて算出している。トレーサー元素はFc/Sc値(食物灰化試料中の各元素濃度(μg/g)/土壌中各元素濃度(μg/g))の低い元素ほど土壌以外の経路からの摂食が少ない元素(最良元素)であり、チタン、アルミニウム、イットリウムの順に小さいという結果が得られている。

チタンを指標にして算出される土壌摂食量は成人の平均値が 62.3mg/day、中央値 52.5mg/day、幼児の平均値が 68.4mg/day、中央値が 13.2mg/day であった。幼児の摂食量は値のばらつきが大きく中央値で比較すると成人より小さいが、95 パーセンタイル値で比較すると幼児のほうが大きかった。アルミニウムから算出される土壌摂食量は成人の平均値が 17.4mg/day、中央値 10.5mg/day、幼児の平均値が 22.2mg/day、中央値が 20.2mg/day であった。アルミニウムは成人よりも幼児でばらつきが大きいがチタンに比べるとばらつきは小さかった。負の値の存在が平均値や中央値に影響を与えていた。以上より、環境省の土壌摂食量調査では 1 日あたりの土壌摂食量はチタン、アルミニウムおよびイットリウムの土壌摂食量の平均値や中央値から成人および幼児を併せ 10~70mg と推定している。

本研究では土壌汚染対策法のデフォルト値（大人 100[mg/day]、子供 200[mg/day]）を用いてリスク評価を行う。また、日本国内の調査事例として環境省の調査結果を用い、トレーサー元素としてチタンを用いた場合の 95 パーセンタイル値を併せてリスク評価に用いる。チタンを用いた理由として BTM 法により  $F_c/Sc$  値が小さいことが挙げられる。図 5-2-1 と図 5-2-2 に本研究で用いる土壌摂食量分布を示す。図 5-2-1 を対数軸に変換すると図 5-2-2 のグラフになる。図 5-2-2 の回帰曲線に示すように土壌摂食量分布は対数正規分布で近似することが可能である。本章では土壌摂食量の中央値を大人 54.8[mg/kg]および子供 19.8[mg/day]とする。土壌摂食量分布として対数正規分布を仮定し、変動範囲を大人 0.730 および子供 1.72 とすると土壌摂食量分布は以下の式で発生させることが可能である。

$$y_{adult}[mg/day] = 54.8 \exp(0.730 \text{norm}(x)) \quad \{5-1\}$$

$$y_{children}[mg/day] = 19.8 \exp(1.72 \text{norm}(x)) \quad \{5-2\}$$

ただし  $\text{norm}(x)$  は  $N(0, 1)$  の標準正規分布である。大人と子供それぞれの 95 パーセンタイル値は表 5-4 より大人 134.2[mg/day]および子供 271.9[mg/day]である。対数正規分布を仮定すると 95 パーセンタイル値は  $\text{norm}(x) = 1.645$  より、

$$y_{adult,(95\text{ percentile})} = 182.1[mg/day]$$

$$y_{children,(95\text{ percentile})} = 335.2[mg/day]$$

となる。以上より、日本国内の土壌摂食量調査を解析したデフォルト値を（大人 182[mg/day]、子供 335[mg/day]）とする。

表5-3 土壤摂取量 [文献5-1]

成人							幼児						
	Si	Al	Ti	Y	Zr	U		Si	Al	Ti	Y	Zr	U
A-1	-23.6	15.9	9.3	24.9	-19.5	-31.9	A-1	-11.1	-17.5	-5.1	98.7	21.4	-95.6
A-2	865.3	48.8	475.3	52.1	69.3	1121.7	A-2	-26.0	-30.7	44.1	56.2	-39.0	-222.2
A-3	-44.4	-6.9	21.3	18.2	-38.1	137.5	A-3	-37.4	0.2	2.6	59.6		83.8
A-4	-22.7	28.2	257.7			1.7	A-4	-20.5	16.6	821.7			139.8
A-5	-62.1	54.9	78.7	131.7		318.6	A-5	-9.0	4.3	62.9			130.1
A-6	-35.9	-33.4	8.0			-437.6	A-6	-20.0	25.9	8.8			186.0
A-7	-45.6	-11.2	46.4			219.7	A-7	-20.4	15.2	18.6			284.8
A-8	6.6	5.8	1523.7			864.0	A-8	-25.4	300.3	1.8	158.2		592.2
A-9	-95.6	-2.5	-3.9		-59.4	461.1	A-9	-42.5	31.3	14.9	-0.4	-20.9	251.8
A-10	-60.4	0.7	13.0			164.3	A-10	-5.9	16.6	14.8	27.8		373.9
A-11	-33.8	10.5	38.7			154.3	A-11	-33.0	-17.0	0.6		-23.3	-68.7
A-12	262.1	-38.1	72.7	15.6	-94.0	397.4	A-12	-40.0	-23.5	6.6	-63.6		-75.5
A-13	-71.9	13.9	-24.8	-71.4		-194.5	A-13	-33.0	36.9	11.5	-18.2	-15.8	-33.5
A-14	-28.1	-2.0	143.7	167.8	-48.9	491.3	A-14	-22.2	-5.8	270.0	210.0	-62.2	112.3
A-15	-38.3	94.8	78.3	83.8		907.0	A-15	-28.8	-11.4	4.3		-67.0	-75.5
A-16	81.1	7.2	1634.9	68.3	107.6	236.4	A-16	-25.8	-24.8	-4.7	28.2	-30.8	-108.3
A-17	-15.4	65.4	60.6			-330.3	A-17	-23.3	0.2	4.1	114.7		-55.2
A-18	-23.0	13.2	27.1			-15.1	A-18	-29.0	-38.5	-2.2			-817.0
A-19	-37.5		77.3			-5.0	A-19	-33.1	52.2				-45.3
B-1	-4.8	128.7	41.5	294.8	50.4	970.4	B-1	-1.1	56.8	26.5	37.8	12.1	-27.1
B-2	-5.8	112.5	116.8	30.8	-54.9	427.3	B-2	-7.8	44.3	0.6	-101.1	-72.0	-25.9
B-3	-10.2		15.2	113.8	-71.3	1856.4	B-3	-9.3	21.3	0.8	94.2	-72.9	426.1
B-4	-8.4	54.3	165.6			35.7	B-4	-17.3	3.8	7.8	18.2		88.5
B-5	-44.1	19.5	38.8	-37.9		314	B-5	-25.4	19.1	9.4	-126.8		136.7
B-6	-42.4	-7.7	29.5		5.1	634.2	B-6	-15.3	-5.6	18.8	-10.6		126.2
B-7							B-7	-41.2		-17.9	-68.3		-123.4
B-8	10	53.9	1895.2			916.3	B-8	-20.5	25.4	31.5	2.5		330
B-9	-22.6	37.2	52.5	-68.3		532	B-9	-19.9	47.8	9.6	45.5		141.6
B-10	-13.7	25.2	28.2	77.6		208.6	B-10	-25.7	25.1	8	2.7		23.4
B-11	-14.2	14.6	88.2	73.5	-12.1	390.5	B-11	-16.9	52.8	273.4	45.5		251.2
B-12	33.5	30.5	88	136		462.5	B-12	-22.3	-30.1	4.1	26		59.1
B-13	72.9	18.8	1857.7			141.6	B-13	-21.8	3.7	3.8	-14.8		-11.1
B-14	-27.7	-42.8	127.8	106.2		-53	B-14	-27.1	12.1	19.8	32.8	-27	45.6

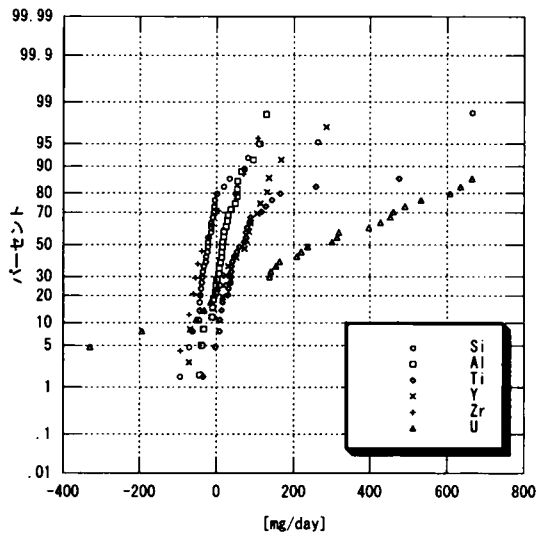


図5-1-1 土壤摂取量 (大人)

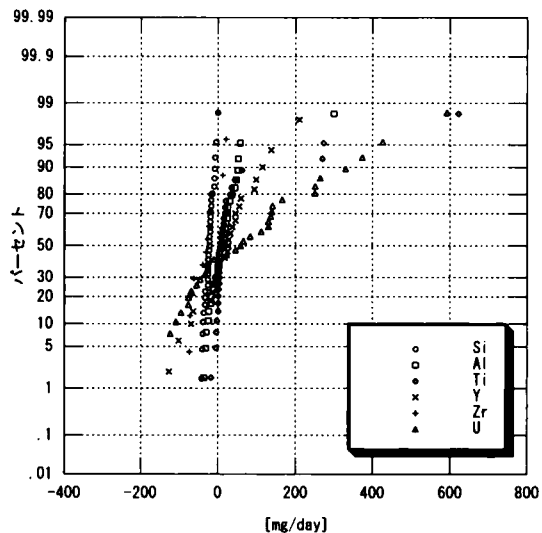


図5-1-2 土壤摂取量 (子供)

表5-4 土壌摂取量再解析[mg/day] [文献5-1]

成人							幼児						
	Si	Al	Ti	Y	Zr	U		Si	Al	Ti	Y	Zr	U
A-1	-23.6	15.9	9.3	24.9	-19.5	-31.9	A-5	-9.0	4.3	62.9	57.9	2.2	130.1
A-7	-45.6	-11.2	46.4	6.9	-51.6	219.7	A-10	-5.9	16.6	14.8	27.8	-6.9	373.9
A-9	-95.6	-2.5	-3.9	106.7	-59.4	461.1	A-12	-40.0	-23.5	6.6	-63.6	-50.4	-75.5
A-11	-33.8	10.5	38.7	29.6	-18.1	154.3	A-13	-33.0	36.9	11.5	-18.2	-15.8	-33.5
A-12	262.1	-38.1	72.7	15.6	-94.0	397.4	A-14	-22.2	-5.8	270.0	210.0	-62.2	112.3
A-14	-28.1	-2.0	143.7	167.8	-48.9	491.3	A-19	-33.1	52.2	25.2	126.6	-42.2	-45.3
A-17	-15.4	65.4	60.6	202.2	-8.9	-330.3	B-3	-9.3	21.3	0.8	94.2	-72.9	426.1
A-19	-37.5	69.0	77.3	199.2	4.5	-5.0	B-5	-25.4	19.1	9.4	-126.8	4.3	136.7
B-2	-5.8	112.5	116.8	30.8	-54.9	427.3	B-9	-19.9	47.8	9.6	45.5		141.6
B-5	-44.1	19.5	38.8	-37.9	-17.4	314	B-11	-16.9	52.8	273.4	45.5	-17.3	251.2
B-6	-42.4	-7.7	29.5	36.7	5.1	634.2							
B-9	-22.6	37.2	52.5	-68.3	-19.4	532							
B-14	-27.7	-42.8	127.8	106.2	-6	-53							
average	-12.3	17.4	62.3	63.3	-29.9	247.0		-21.5	22.2	68.4	39.9	-29.0	141.8
median	-28.1	10.5	52.5	30.8	-19.4	314.0		-21.1	20.2	13.2	45.5	-17.3	133.4
stdev	85.2	44.1	44.7	86.6	29.4	284.3		11.5	25.7	108.5	95.3	28.6	170.2
95Percentile	101.4	86.4	134.2	200.4	4.7	572.9		-7.3	52.5	271.9	172.5	3.5	402.6
Sample Number	13	13	13	13	13	13		10	10	10	10	9	10

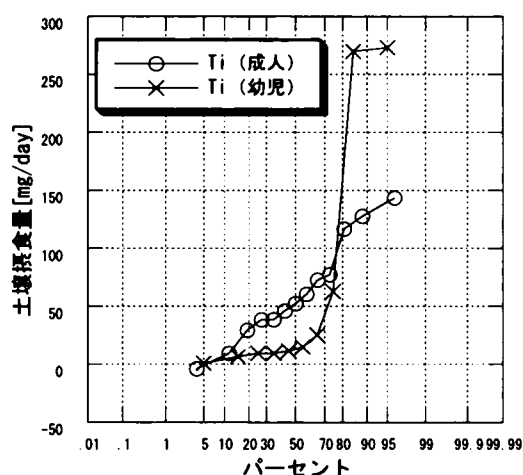


図5-2-1 土壌摂取量分布

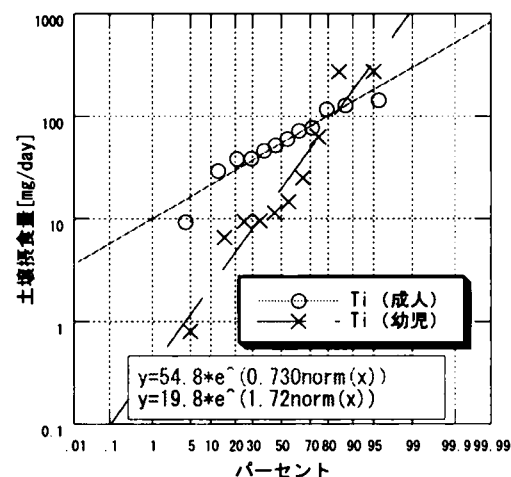


図5-2-2 土壌摂取量分布

### 5.2.3 摂食による消化器系での吸収 [5-1]

土壌を経口摂取した場合、土壌粒子は主として消化器系を通過して糞便と共に体外に排出される。土壌粒子表面に収着している重金属類は消化器系で溶出されるが、重金属の土壌中における存在形態は、交換態、炭酸塩結合態、鉄マンガン結合態、有機物結合態、難溶態などがある。ヒト消化管において溶出する重金属類の存在形態を測定するためにはヒト消化管を模擬した酸・有機溶媒の実験を行う必要がある。

環境省では土壌中の重金属の体内における溶出について調査している（文献[5-1]、pp. 65-69）。この調査では日本全国 20 カ所の汚染土壌を調査対象として重金属の存在形態を分析している。表 5-5 に概要を示す[5-1]。表において灰色の箇所は土壌含有量基準を超えた地点とその物質を示している。表より、土壌含有量基準を超えた地点では難溶態部分が小さく、土壌の直接摂取により体内で吸収されやすいという結果が得

られている。定量限界以上のサンプルの少ないセレンを除いて、難溶態の存在割合はカドミウムで 2.4～56.9%、鉛で 4.8～71.9%、砒素で 0～88.9%であった。難溶態以外の比較的溶出しやすい部分は、土壌含有量（全量）のうちカドミウムで 43%以上、鉛で 38%以上、砒素で 11%以上であると推定している。

この土壌汚染調査は汚染土壌を対象として行われたものであり、一般市街地などの非汚染土壌について重金属類の体内における溶出実験は行われていない。本章では非汚染土壌を対象として、土壌の摂食を模擬した抽出・測定手法による土壌中濃度と、土壌中の難溶態との関係を明らかにする。

表5-5 全国20カ所汚染土壌中の重金属の存在形態 文献[5-1]

試料	pH	カドミウム		鉛		砒素		セレン	
		含有量	難溶態%	含有量	難溶態%	含有量	難溶態%	含有量	難溶態%
A	7.1	0.4	47.5	77	21.9	64	0.5	<1	-
B	7.6	1.4	42.3	804	6.2	11	0.3	<1	-
C	9.8	24	20.1	1,570	17.6	21	0.8	<1	-
D	8	0.3	55.5	44	44.4	6	3.1	<1	-
E	8.1	0.4	49.4	67	16.6	13	3.8	<1	-
F	8.2	0.2	47.7	553	8	3	0.2	<1	-
G	7.9	1.6	13.3	97	41.8	23	88.9	<1	-
H	8.5	0.1	2.4	32	35.7	861	44.6	<1	-
I	8.3	5.7	12.1	589	12.5	17	57.8	<1	-
J	7.9	0.8	5.1	499	27.1	4	63.6	<1	-
K	7.8	0.3	18.9	18	71.9	6	76	<1	-
L	9.1	0.6	6.6	391	14.8	14	70.9	<1	-
M	7.7	<0.1	6.2	98	6.3	13	53.7	<1	-
N	7.1	0.8	15.4	95	55.7	10	74.5	<1	-
O	9.6	0.1	0.8	65	12.1	56	27.6	<1	-
P	4.2	32	66.9	11,700	4.8	1,050	0	11,300	0.3
Q	7.7	806	3.1	53	13.6	10	77.2	1660	0.3
R	7.5	<0.1	44.8	21	13.1	8	0.4	<1	-
S	7.8	1	44.2	2,370	5.1	590	0	<1	-
T	8	1	3.7	67	27.3	17	81.2	<1	-

含有量[mg/kg]

含有量基準を超えた地点

### 5.3 土壌粒子の粒径分布

#### 5.3.1 表層土壌の粒径分布

土壌含有量調査に係る測定方法を定める件（付表）では土壌試料の作成方法を示している。作成方法では、採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の 2mm の目のふるいを通過させて得た土壌を十分混合して土壌試料としている。この公定法により作成された土壌試料には小さな小石と呼べる粒子も含まれており、それらの土壌粒子は人が直接摂取する可能性が低いと考えられる。公定法によるこれら大きな粒径を含む土壌粒子と、人が直接摂取する土壌粒子との粒径の違いにより抽出される重金属の重量あたりの抽出量が異なるならば、土壌粒子の直接摂取によるリスクを過大評価あるいは過小評価するおそれがある。そこで人が直接摂取する可能性の高い公園の土壌を対象として、粒径別重量割合と粒径別重金属濃度を測定した。土壌の採取地点は京都市内の公園 6 地点とした。

各地点について 3.2.4 に示す方法で採取し、それぞれ上層土壌、下層土壌、表層土壌とした。採取した土壌（6 地点、計 18 サンプル）について粒径別に分離し、土壌重量割合を測定した。分離操作を以下に示す。

（１）採取土壌 150g を秤取する。

（２）粒径別に分類するためにふるいを目の粗い順に上から並べ、一番下のふるいの下に受け皿を置く。



ふるいは目の異なる 8 種類 (2000、1400、1000、710、500、420、210、105  $\mu\text{m}$ ) を用いる。

(3) 各ふるいと受け皿を連結させ、一番上のふるいに採取土壤を乗せ、粒径の微小な土壤粒子が飛散するのを防ぐためふたをした後、振とう速度 100[rpm]で 10 分間振とうする。

(4) 振とう後 1 時間静置した後、各ふるいに分離された土壤を粒径別の土壤試料とする。

分離操作によって得られた粒径別の土壤試料の全体の土壤に占める重量割合を表 5-6 に示す。表中の粒径 2000  $\mu\text{m}$  以上の土壤粒子は公定法の試料作成の操作において除外される土壤粒子である。表層土壤と上層・下層土壤とを比較した結果、表層土壤は粒径 2000  $\mu\text{m}$  以上の土壤粒子の重量割合が小さく、粒径 420  $\mu\text{m}$  以下の微小な土壤粒子の重量割合が大きいという傾向が見られた。土壤の採取方法が表層土壤と上層・下層土壤とで異なるためこのような結果が得られたと考えられる。また、上層土壤と下層土壤では粒径別重量割合に大きな違いは見られなかった。このことから第三章でカドミウムや鉛などで上下層の土壤中濃度分布に傾向が見られた理由として土壤の性質 (土壤粒子の粒径の違い) が原因ではないと考えられる。また、公定法の分離操作により得られる土壤は重量比で土壤全体の 8~9 割程度であることが明らかとなった。

表5-6 公園土壤の粒土分布

粒径a [ $\mu\text{m}$ ]	表層	上層	下層
2000<a	9.4	13.8	12.9
1400<a<2000	9.5	10.8	11.9
1000<a<1400	11.3	15.9	14.2
710<a<1000	13.1	15.8	12.7
500<a<710	15.1	10.9	12.8
420<a<500	9.9	12.2	14.3
210<a<420	20.0	11.3	12.2
105<a<210	7.7	5.8	6.2
a<105	4.0	3.5	2.8
合計	100	100	100
公定法の割合	90.6	86.2	87.1

6地点での平均値[%]

### 5.3.2 粒径別重金属濃度

粒径別の重金属含有量を測定するために、5.3.1 で粒径別に分離した土壤粒子について重金属濃度を測定した。各粒径の土壤試料 1g について 1N 塩酸抽出法により重金属を抽出・測定した。測定方法は 3.3.2 に示す方法を用い、測定対象元素はバナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛の 13 種類とした。表 5-7 に粒径別土壤中濃度を示す。ここでは表層・上層・下層土壤について粒径別に 6 地点での平均値を示している。セレンとカドミウムを除くほとんどの重金属について、粒径が小さいほど重金属類の抽出濃度が大きいという傾向が見られる。そしてスズと鉛をはじめとする多くの元素で粒径 105  $\mu\text{m}$  以下の土壤中重金属濃度が他の粒径と比較して大きいという傾向が見られる。しかしすべての公園土壤についてこの傾向が見られているわけではなく、地点ごとにばらつきが存在する。このため粒径による土壤中濃度の傾向を定量化するためにはより多くの地点での粒度別濃度分布を調査・測定することが必要であると考えられる。

表5-7 粒径別土壤中濃度

粒径a[μm]	V[表層]	V[上層]	V[下層]	Cr[表層]	Cr[上層]	Cr[下層]	Mn[表層]	Mn[上層]	Mn[下層]	Co[表層]	Co[上層]	Co[下層]
2000<a	3.2E+00	3.8E+01	4.4E+00	8.7E+00	8.6E+00	9.6E+00	1.9E+01	8.4E+01	9.7E+01	9.7E-01	7.5E-01	5.9E-01
1400<a<2000	3.3E+00	5.1E+00	5.3E+00	8.3E+00	8.1E+00	7.7E+00	2.5E+01	1.0E+02	1.1E+02	3.0E-01	8.8E-01	8.7E-01
1000<a<1400	3.8E+00	5.7E+00	6.2E+00	7.9E+00	8.0E+00	8.3E+00	2.6E+01	1.4E+02	1.4E+02	3.1E-01	1.1E+00	1.1E+00
710<a<1000	3.9E+00	6.9E+00	6.2E+00	8.3E+00	8.1E+00	8.1E+00	4.0E+01	1.6E+02	1.4E+02	3.9E-01	1.1E+00	1.1E+00
500<a<710	4.0E+00	6.3E+00	6.3E+00	7.8E+00	8.2E+00	8.2E+00	4.2E+01	1.6E+02	1.6E+02	3.5E-01	1.2E+00	1.3E+00
420<a<500	3.6E+00	6.1E+00	6.7E+00	8.3E+00	8.0E+00	8.7E+00	4.3E+01	1.7E+02	1.9E+02	4.9E-01	1.3E+00	1.6E+00
210<a<420	3.5E+00	6.2E+00	6.8E+00	6.9E+00	9.5E+00	1.0E+01	5.1E+01	1.8E+02	2.0E+02	4.5E-01	1.4E+00	1.6E+00
105<a<210	4.1E+00	6.1E+00	7.0E+00	7.2E+00	9.0E+00	1.0E+01	7.4E+01	1.8E+02	2.3E+02	6.6E-01	1.4E+00	1.9E+00
a<105	5.3E+00	7.1E+00	8.6E+00	1.0E+01	1.0E+01	1.2E+01	1.2E+02	2.3E+02	3.1E+02	1.1E+00	1.8E+00	2.6E+00
粒径a[μm]	Ni[表層]	Ni[上層]	Ni[下層]	Cu[表層]	Cu[上層]	Cu[下層]	Zn[表層]	Zn[上層]	Zn[下層]	As[表層]	As[上層]	As[下層]
2000<a	1.9E+00	2.9E+00	1.6E+00	1.4E+02	3.6E+01	2.7E+01	5.7E+01	6.4E+01	6.1E+01	5.3E+00	5.8E+00	5.5E+00
1400<a<2000	9.5E-01	1.4E+00	1.4E+00	1.3E+01	2.0E+02	3.6E+01	2.2E+01	4.1E+01	5.8E+01	5.1E+00	5.9E+00	5.9E+00
1000<a<1400	7.8E-01	2.1E+00	1.8E+00	8.2E+00	3.8E+01	5.7E+01	1.8E+01	5.2E+01	7.5E+01	9.9E+00	6.0E+00	6.0E+00
710<a<1000	1.0E+00	2.3E+00	1.6E+00	9.1E+00	3.8E+01	5.1E+01	1.8E+01	6.1E+01	8.3E+01	5.4E+00	6.2E+00	6.0E+00
500<a<710	1.2E+00	2.3E+00	2.0E+00	1.2E+01	4.7E+01	5.6E+01	2.2E+01	7.2E+01	8.8E+01	5.3E+00	6.2E+00	6.0E+00
420<a<500	1.4E+00	2.3E+00	2.3E+00	1.7E+01	4.8E+01	7.9E+01	2.6E+01	7.7E+01	1.2E+02	5.3E+00	6.2E+00	6.4E+00
210<a<420	1.3E+00	2.9E+00	3.9E+00	2.3E+01	6.0E+01	8.6E+01	3.0E+01	8.2E+01	1.3E+02	5.3E+00	6.3E+00	6.5E+00
105<a<210	2.3E+00	3.7E+00	3.3E+00	4.0E+01	6.5E+01	1.1E+02	4.4E+01	8.6E+01	1.6E+02	5.5E+00	6.5E+00	6.8E+00
a<105	4.6E+00	5.2E+00	4.6E+00	7.6E+01	1.1E+02	1.5E+02	7.5E+01	1.2E+02	2.0E+02	6.0E+00	7.1E+00	7.7E+00
粒径a[μm]	Se[表層]	Se[上層]	Se[下層]	Cd[表層]	Cd[上層]	Cd[下層]	Sn[表層]	Sn[上層]	Sn[下層]	Sb[表層]	Sb[上層]	Sb[下層]
2000<a	-	-	-	2.1E-01	3.1E-01	3.9E-01	8.3E+00	3.8E+00	4.5E+00	8.2E+00	2.4E+00	1.6E+00
1400<a<2000	-	-	-	-	2.7E-01	3.9E-01	2.7E+00	3.0E+00	3.0E+00	7.2E-01	8.2E-01	1.8E+00
1000<a<1400	-	2.0E+00	-	-	2.7E-01	4.2E-01	3.0E+00	5.0E+00	5.0E+00	1.4E+01	1.3E+00	2.3E+00
710<a<1000	-	2.0E+00	-	-	4.0E-01	3.1E-01	1.6E+00	3.4E+00	3.5E+00	6.2E-01	1.3E+00	1.2E+00
500<a<710	-	2.0E+00	2.0E+00	-	3.8E-01	5.2E-01	1.5E+00	4.8E+00	1.1E+01	1.6E+00	1.6E+00	1.4E+00
420<a<500	-	1.9E+00	1.9E+00	-	3.9E-01	7.1E-01	6.6E+00	7.4E+00	6.9E+00	4.9E+00	1.8E+00	2.0E+00
210<a<420	-	2.0E+00	1.9E+00	2.0E-01	4.5E-01	7.5E-01	2.3E+00	1.3E+01	1.3E+01	2.5E+00	2.6E+00	2.4E+00
105<a<210	1.4E+01	2.0E+00	2.0E+00	2.6E-01	5.3E-01	5.7E-01	5.9E+00	1.4E+01	2.3E+01	1.5E+00	1.8E+00	2.0E+00
a<105	2.0E+00	2.1E+00	2.3E+00	3.5E-01	4.4E-01	5.4E-01	9.1E+01	7.7E+01	7.6E+01	9.2E-01	1.6E+00	1.5E+00
粒径a[μm]	Pb[表層]	Pb[上層]	Pb[下層]									
2000<a	8.6E+01	4.5E+01	5.2E+01									
1400<a<2000	2.4E+01	4.2E+01	4.4E+01									
1000<a<1400	3.8E+02	6.4E+01	7.0E+01									
710<a<1000	2.3E+01	7.3E+01	7.4E+01									
500<a<710	4.8E+01	8.9E+01	1.6E+02									
420<a<500	4.5E+01	1.1E+02	1.7E+02									
210<a<420	4.0E+01	1.2E+02	2.0E+02									
105<a<210	6.9E+01	1.6E+02	2.8E+02									
a<105	2.5E+02	3.1E+02	3.7E+02									

(-)は定量限界以下ため平均値が算出できない粒径を示す。

### 5.3.3 手に付着する土壤粒子の粒径分布

公園土壤を対象とした粒径別土壤中濃度分布の測定結果より、1N 塩酸抽出法は粒径の小さい土壤粒子ほど多くの重金属を抽出することが明らかとなった。人が直接摂取する土壤粒子の粒径が公定法の対象とする粒径よりも小さいならば、土壤の直接摂取によるリスクを過小評価していることになる。そこで、人が直接摂取する経路として手に付着する土壤粒子を対象として粒度分布を測定した。本章では手に付着した土壤の粒径分布を以下に示す方法で測定した。

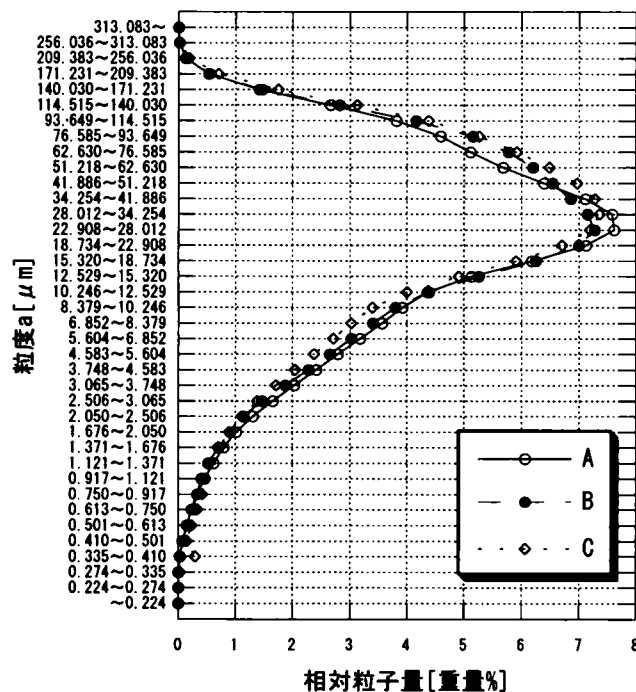
- (1) 表層に存在する砂利などの大きな土壤やごみなどを軽く掃いて取り除く。
- (2) 洗浄・乾燥した両手を約 5kg 重程度の圧力をかけながら水平方向に 30 秒間移動させる。水平方向の振幅を約 60cm、移動速度を約 30[rpm]とする。
- (3) 両手に付着した土壤粒子を乾燥したまま 1 分程度はたいて土壤を取り掃う。
- (4) (3) の操作後に超純水約 300mL が入った容器中で両手をこすり合わせて付着した土壤粒子を取り除く。
- (5) 石けんを用いて両手を洗浄し、乾燥させる。

(6) (1) ~ (5) の操作を 3 回繰り返す。3 回繰り返した後の超純水溶液を測定試料とする。

(7) (6) で得られた試料の粒径分布を測定する。本章では測定を「株式会社島津テクノリサーチ」に依頼し、「島津レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-2000」を用いて測定した。

本章では京都市内の 1 つの公園を対象とした。20 代男性 3 名（サンプル A,B,C とする）を被験者として手に付着した土壌粒子の粒径分布を測定した。測定結果を図 5-3 に示す。相対粒子量[%]は、土壌粒子全体の質量中の該当する粒径の粒子の質量[%]を示している。図より、サンプル A,B,C で粒径分布の傾向に大きな傾向は見られないことから、手に付着する土壌の粒径に個人差は小さいと考えられる。手に付着した土壌粒子の粒径は  $0.224\ \mu\text{m}$  ~  $313.083\ \mu\text{m}$  の間であった。また、粒径が  $100\ \mu\text{m}$  以下の割合は 90%程度であった。

図5-3 土壌付着量の粒度分布



表層・上層・下層の 3 種類の土壌採取方法と、粒径別の土壌試料を用いて 1N 塩酸抽出法により土壌中濃度を測定した。表層・上層・下層土壌の粒径別重量割合より、表層土壌は粒径  $2000\ \mu\text{m}$  以上の土壌粒子の重量割合が小さく、粒径  $420\ \mu\text{m}$  以下の微小な土壌粒子の重量割合が大きいという傾向が見られた。土壌の直接摂取は土壌の巻き上げや手に付着した粒子を非意図的に摂取する曝露経路が考えられる。今現在起こりうる土壌の直接摂取を対象とした場合、本研究の表層土壌の採取方法によって得られる土壌試料は上層・下層土壌の採取方法により得られる土壌試料よりも適していると考えられる。このため、土壌の直接摂取を評価するための土壌採取方法として表層土壌を用いることとする。土壌粒径については、全体として粒径が小さいほど土壌中濃度が大きいという傾向が見られたが、各地点によるばらつきも大きい。粒径による土壌中濃

度の増加も顕著な傾向は見られていない。また、粒径の小さい土壌を抽出・測定に用いるためには各地点からの土壌の採取量を増やす必要があるため、本研究の土壌汚染調査には適さないと考えられる。このため、本研究では土壌の直接摂取を評価するための土壌試料の作成方法として、公定法で用いられている 2mm 以下の土壌粒子を用いることとする。

5.4 土壌の摂食を模擬した抽出・測定手法

5.4.1 土壌の経口摂取による Bioavailability 試験

土壌の直接摂取によるヒトの健康リスクを評価するためには土壌粒子の摂食量の他に土壌粒子中重金属の吸収率を把握しておく必要がある。土壌粒子中重金属濃度のうち生体内で吸収される割合は体内での諸条件を模擬した *in vitro* 試験によって求める。この試験系は生理学に基づいた抽出方法 (Physiologically Based extraction Test, PBET) によってヒトの消化器系を模擬することにより、土壌粒子中重金属類の経口摂取による生物利用可能性 (oral bioavailability) を測定する。

Michael V. Rudy らは消化器系を胃と腸に分けて PBET 試験を行い、鉛と砒素について土壌全量に対する抽出量を求め、胃酸の pH による比較を行っている [5-23]。表 5-8-1 および表 5-8-2 に Rudy らの報告の概要を示す。これらの元素は胃酸が pH=1.3 の場合土壌全量の 9.5~83%が胃で抽出され、0.4~25%が小腸で抽出されている。胃酸の pH が pH=1.3 から pH=2.5 に上昇すると鉛の抽出量は 65%減少し、砒素は 16%減少している。試験に用いた土壌は鉛を 1,388~10,230[mg/kg]、砒素を 170~3,900[mg/kg]と高濃度に含有している。

表5-8-1 PBET実験結果(Pb) 文献[5-23]

soil sample total conc. pH		1 3940			2 3908		3 1388		4 2090		5 7220		6 6890		7 10230	
		1.3	2.5	4	1.3	2.5	1.3	2.5	1.3	2.5	1.3	2.5	1.3	2.5	1.3	2.5
tissue	time															
stomach	0.33	7.0±2.0	2.7±1.6	1.1±0.6	22	6	68	22	72	11±4	12	6.8	8	4	39	22
	0.66	8.3±2.0	3.1±2.1	1.1±0.8	31	10	70	25	75	20±2	14	8	9	6	42	24
	1	9.5±0.4	3.8±1.6	1.3±0.6	35	13	69	26	83	22±6	16	8	10	6	49	24
small intestine	2.2	3.6±2.7	0.94±1.2	0.84±0.2												
	3.2	2.0±0.4	1.4±0.6	0.60±0.2	4	5	16	13	27	8±2	1.2	0.3	0.7	0.7	5	7
	4.2	1.0±1.4	0.94±0.2	0.48±0.2	4	3	12	11	25	7±0	1.7	0.2	0.4	1	8	7

土壌全量に対する割合 (%)  
Average±95%upper confidence limit ( $\mu \pm 1.96\sigma$ )

表5-8-2 PBET実験結果(As) 文献[5-23]

soil sample total conc. pH		1 3900		2 410		3 170	
		1.3	2.5	1.3	2.5	2.5	
tissue	time						
stomach	0.33	45	33	43	38		
	0.66	49	41	48	44	29	
	1	55	40	49	45	34	
small intestine	2.2						
	3.2	50	34	44	30	36	
	4.2	50	30	44	32	32	

土壌全量に対する割合 (%)

世古らは名古屋市南部地区における表層土壌重金属汚染の調査を行い、Ruby らが提案した PBET 法と 1N 塩

酸抽出法との比較を行っている[5-24]。比較対象重金属類は、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、モリブデン、カドミウム、アンチモン、鉛、ウランである。表 5-9 に PBET 法と 1N 塩酸抽出法の相関を示す。表において PBET 法と 1N 塩酸抽出法のうち検出限界以下のデータがある場合は解析データから除外している。胃のみのデータのうち pH=1.3 と pH=2.5 と pH=4.0 の 3 サンプルの最大値および胃+小腸のデータのうちの 5 サンプル (pH=1.3, 2.5, 4.0 および pH=7.0 に調整した後 60, 180 分後) の最大値の 2 パターンについて相関を求めている。

表5-9 PBET法と1N塩酸抽出法の相関 文献[5-24]

	x=PBET. 胃 y=1N塩酸抽出法		x=PBET. 胃+小腸 y=1N塩酸抽出法	
	y=ax	R2	y=ax	R2
Cr	-	-	-	-
Mn	1.63	0.97	1.63	0.97
Ni	2.82	0.82	2.58	0.67
Cu	1.61	0.76	1.61	0.76
Zn	1.15	0.98	1.15	0.98
As	-	-	-	-
Mo	3.40	0.67	-	-
Cd	1.21	0.98	1.21	0.98
Sb	1.62	0.74	1.40	0.73
Pb	1.32	0.97	1.32	0.97
U	-	-	-	-

胃のみと胃+小腸の結果で同様の抽出量および相関係数を示した元素はマンガン、銅、亜鉛、カドミウム、鉛であった。ニッケル、アンチモンでは胃のみよりも胃+小腸のほうがより多く抽出されるという結果が得られている。原井らはアンチモン精錬工場周辺の土壤汚染調査を行い、アンチモンについて連続土壤溶出実験を行っている[5-25]。連続土壤溶出実験結果より、アンチモンは溶出時間（消化管内での滞留時間）が長いほど抽出量が増加するという結果が得られている。このことから、アンチモンについては小腸での溶出量を考慮する必要があると結論している。

以上では、土壤の経口摂取による Bioavailability 試験は、高濃度に汚染された土壤と、名古屋市内における調査結果を紹介した。本章では日本国内の一般市街地の土壤を対象として土壤の経口摂取による Bioavailability 試験を行う。

#### 5.4.2 生理学に基づいた抽出方法

本章では第三章の研究で採取した公園土壤を測定試料としてヒト生理学に基づいた抽出試験（以下、PBET 試験とする）を行った。PBET 試験を用いた研究は 5.4.1 に述べるように、高濃度に汚染された土壤を対象として実験が行われてきているが、日本国内における一般的な市街地土壤を対象とした実験はあまり行われていない。実験方法は Rudy らの行った実験を基にして構成した。実験手順を以下に示す。

- (1) 人工胃液を作成する。ペプシン 2.5g、クエン酸水和物 1.0g、リンゴ酸 1.0g、乳酸 0.84mL、酢酸 1.0mL

を超純水で 2L に雌アップした後、塩酸で pH を 2 に調整する。

- (2) 3.3.1 の前処理を行った土壌試料 0.4g を 50mL ネジ蓋付きポリプロピレン製遠沈管に秤取し、人工胃液を 40mL 加える。
- (3) 泡立ちを防ぐためにデカノール 0.2mL を加え、アルゴンガスを加えて密閉し、嫌気性条件とする。
- (4) 37℃で 1 時間振とうする。振とう強度を 150[rpm]とする。
- (5) 振とう終了後、この試料を 2500[rpm]で 3 分間遠心分離にかけ、上澄み液 10mL を取り出し、孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のアセテートフィルタで濾過し、超純水で 5 倍に希釈したものを試料液とする。
- (4) 試料液を ICP/MS で測定し、土壌抽出液の溶出液中濃度から土壌中濃度[mg/kg-soil]を換算する。

PBET による抽出は胃での抽出と小腸での抽出に分けることができる。本章の実験では第一段階の胃での抽出のみを行った。PBET の腸で抽出される量は大きく見積もったとしても胃で抽出される量の 1/2~1/4 程度であることが報告されている[5-23][5-26][5-27]。また、世古らの研究[5-24]では胃のみの抽出量と胃+小腸の抽出量はマンガン、銅、亜鉛、カドミウム、鉛において同程度の抽出量であった。以上より、本章では胃のみの抽出量を測定した。

## 5.5 測定結果

### 5.5.1 PBET 法による土壌中濃度分布

重金属類の土壌中濃度分布のうち、土壌粒子の直接摂取により溶出・吸収される部分を PBET 法による土壌中濃度分布として測定した。測定対象試料は第三章における日本全国の土壌汚染調査時に採取した 67 地点の公園土壌のうち、表層を掃いて集めた表層土壌を対象として 3.3.1 の土壌の前処理を行ったものを分析試料とした。対象元素はバナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛の 13 種類とした。PBET 法による土壌中濃度分布のパーセンタイル図を図 5-4-1~図 5-4-13 に示す。定量限界以下の値は定量限界の値をプロットしている。図中の x 軸は対数軸で示しており、分布が直線に近いほど対数正規分布に近いことを示す。図より、クロム、砒素、スズ、アンチモンについては多くのサンプルが定量限界以下であった。ニッケル、セレンなども半数近くが定量限界以下であったため、これらの重金属の中央値は定量限界以下のため解析から除いた。図より、定量限界以上の部分について、土壌中重金属濃度は対数正規分布であると見なすことができる。重金属の土壌中濃度分布の概要を表 5-10 に示す。クロム、砒素、スズ、アンチモンのパーセンタイル値は示していない。ニッケルとセレンについては 95 パーセンタイル値のみを示した。表より、重金属類の PBET 法による土壌中濃度の 50 パーセンタイル値は大きい順にマンガン>亜鉛>鉛>銅>バナジウム>コバルト>カドミウムの順となった。95 パーセンタイル値はマンガン>亜鉛>鉛>銅>ニッケル>バナジウム>セレン>コバルト>カドミウムの順となった。

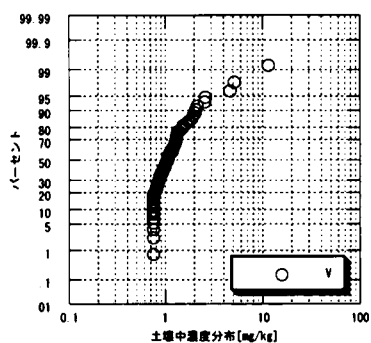


図5-4-1 土壤中濃度分布 (V)

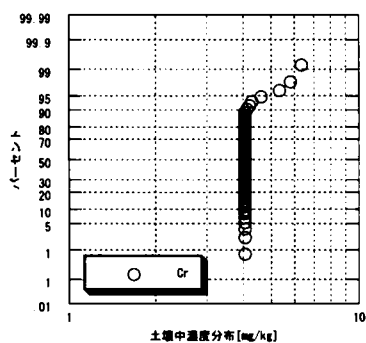


図5-4-2 土壤中濃度分布 (Cr)

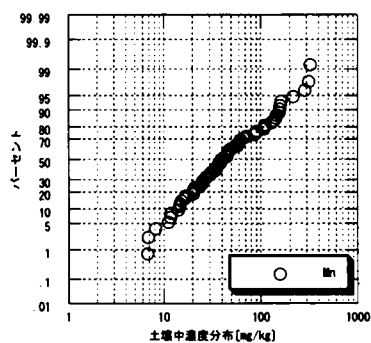


図5-4-3 土壤中濃度分布 (Mn)

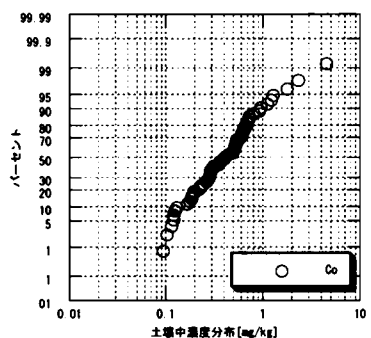


図5-4-4 土壤中濃度分布 (Co)

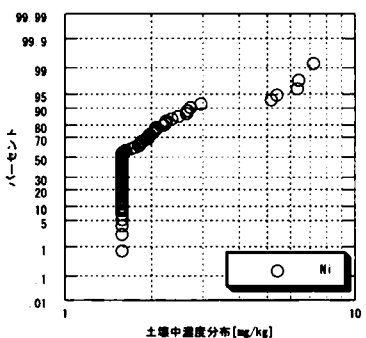


図5-4-5 土壤中濃度分布 (Ni)

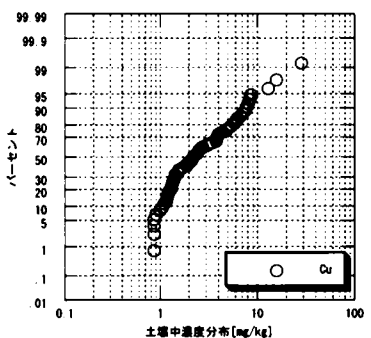


図5-4-6 土壤中濃度分布 (Cu)

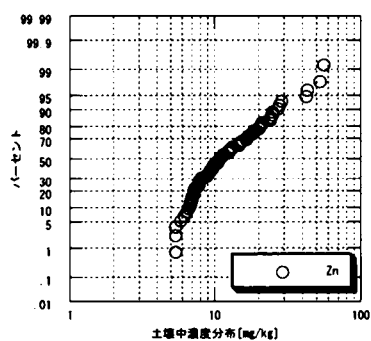


図5-4-7 土壤中濃度分布 (Zn)

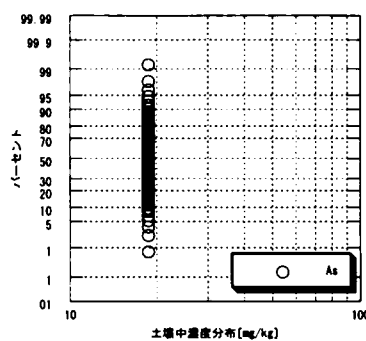


図5-4-8 土壤中濃度分布 (As)

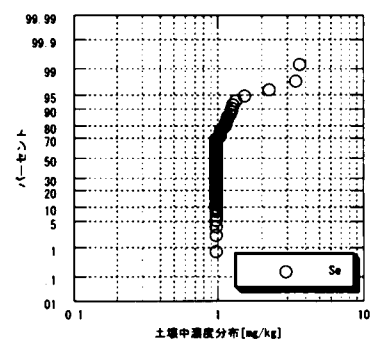


図5-4-9 土壤中濃度分布 (Se)

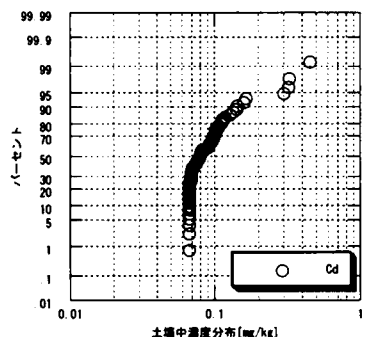


図5-4-10 土壤中濃度分布 (Cd)

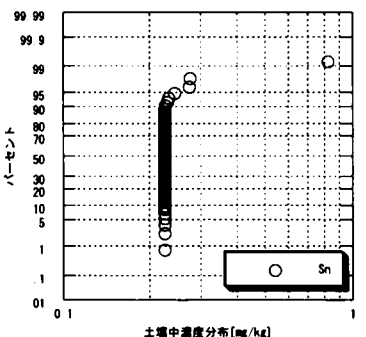


図5-4-11 土壤中濃度分布 (Sn)

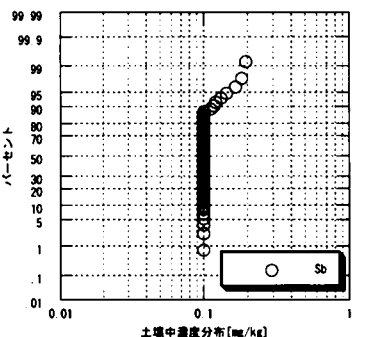


図5-4-12 土壤中濃度分布 (Sb)

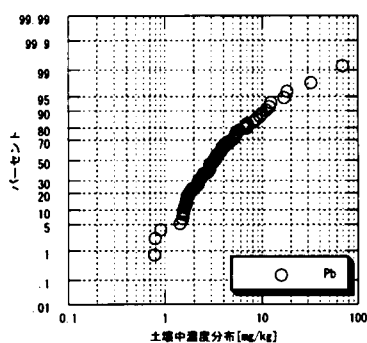


図5-4-13 土壌中濃度分布 (Pb)

表5-10 PBET法による土壌中濃度分布

	定量限界 [mg/kg]	定量限界以上の 地点数	最小値 [mg/kg]	平均値 [mg/kg]	最大値 [mg/kg]	パーセンタイル値 [mg/kg]		
						5	50	95
V	7.5E-01	55/67	7.5E-01	1.4E+00	1.2E+01	7.5E-01	1.1E+00	2.6E+00
Cr	4.1E+00	7/67	4.1E+00	4.1E+00	6.3E+00	-	-	-
Mn	8.0E-01	67/67	6.8E+00	6.8E+01	3.2E+02	1.1E+01	4.0E+01	2.0E+02
Co	5.0E-02	67/67	9.4E-02	5.5E-01	4.5E+00	1.2E-01	4.1E-01	1.3E+00
Ni	1.6E+00	30/67	1.6E+00	2.1E+00	7.2E+00	-	-	5.3E+00
Cu	8.6E-01	63/67	8.6E-01	3.7E+00	2.9E+01	8.7E-01	2.2E+00	8.5E+00
Zn	5.4E+00	64/67	5.4E+00	1.5E+01	5.6E+01	5.9E+00	1.1E+01	3.8E+01
As	1.9E+01	0/67	1.9E+01	1.9E+01	1.9E+01	-	-	-
Se	9.7E-01	21/67	9.7E-01	1.1E+00	3.6E+00	-	-	1.5E+00
Cd	6.7E-02	50/67	6.7E-02	1.0E-01	4.5E-01	6.7E-02	7.9E-02	2.6E-01
Sn	2.3E-01	7/67	2.3E-01	2.4E-01	8.2E-01	-	-	-
Sb	1.0E-01	9/67	1.0E-01	1.1E-01	1.9E-01	-	-	-
Pb	3.5E-01	67/67	7.7E-01	5.7E+00	6.9E+01	1.5E+00	3.2E+00	1.5E+01

### 5.5.2 PBET 法と 1N 塩酸抽出法の比較

含有量基準に採用された 1N 塩酸抽出法は土壌の直接摂取による人への健康リスクを対象としているが、直接摂取による消化器系での吸収のみを対象とした抽出方法ではない。そこで PBET 法と 1N 塩酸抽出法の比較を行った。1N 塩酸抽出法は土壌環境中での化合物の形態の変化および土壌からの対象物質の体内での摂取の実態を考慮して、一定の安全性は見込むが完全分解による全量分析までは行わない分析法として採用された。このため直接摂取によるリスクをある程度過大評価するように設定されている。しかし過大評価の割合や各重金属による安全率の違いなどは考慮されていない。

第三章の結果から、1N 塩酸抽出法による土壌中重金属濃度分布を対数正規分布と見なすことができる。

5.4.1 より、PBET 法による土壌中濃度分布は定量限界以上の部分について対数正規分布と見なすことができる。このため回帰変数を対数として線形回帰を行った。まず原点を通過する線形回帰式  $y = ax$  について対数変換して  $\log(y) = \log(a) + \log(x)$  とし、回帰変数を  $Y = \log(y)$  および  $X = \log(x)$  として  $A = \log(a)$  を求める。これを指数変換して傾き  $a$  を求めた。また、世古らの研究における線形回帰式と比較するため、対数変換しない通常の線形回帰も行った。図 5-5-1～図 5-5-11 に各重金属類の PBET 法と 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度分布を示す。ただしクロムについては 1N 塩酸抽出法で、砒素については PBET 法で全て定量限



界以下となったため図示していない。図において x 軸を PBET 法による土壤中濃度とし、y 軸を 1N 塩酸抽出法による土壤中濃度としている。図では定量限界以下の値は除外している。対数変換しない線形回帰により求めた回帰直線を図示した。軸の範囲をそろえて図示しているため  $y=x$  の場合傾きが 45 度になる。

図の線形回帰式より、バナジウム (相関係数 0.95)、マンガン (0.68)、コバルト (0.88)、カドミウム (0.92)、鉛 (0.97) と、定量限界を超えるデータは少ないがアンチモン (0.61) についても比較的良好な相関が得られた。これらの重金属は PBET 法と 1N 塩酸抽出法に相関関係が見られたことから、土壌の直接摂取による健康リスクを評価するために 1N 塩酸抽出法を用いることの有効性が示唆された。

銅と亜鉛では 1N 塩酸抽出法のみで高濃度となる地点が存在したため相関が低いという結果が得られた。銅と亜鉛は PBET 法では抽出されないが 1N 塩酸抽出法のみで高濃度に抽出される地点が存在したことから地点によってリスクを過大評価する可能性がある。ニッケルとセレンとスズについては定量限界を超えるデータが少なく、相関も低いという結果が得られた。非汚染地域の土壌についてニッケル、セレン、スズを 1N 塩酸抽出法により測定した場合、土壌の直接摂取による溶出・吸収量との間に大きな変動がある。

表 5-11 に PBET 法と 1N 塩酸抽出法の比較の概要を示す。対数変換した回帰変数の線形回帰では、バナジウム (0.79)、コバルト (0.85) カドミウム (0.76)、鉛 (0.89) について比較的良好な相関が得られた。対数変換して算出した傾きと通常の線形回帰による傾きの比 (通常の線形回帰による傾き) / (対数変換による傾き) は 0.8~1.5 程度であった。本研究ではバナジウム、マンガン、コバルト、カドミウム、アンチモン、鉛について、1N 塩酸抽出法の測定結果を体内での溶出量に換算する式として対数変換して算出した線形回帰式を用いることとする。この線形回帰式より、PBET 抽出法と比較して 1N 塩酸抽出法ではバナジウムで 2.7 倍、マンガンを 2.0 倍、コバルトで 2.1 倍抽出されている。含有量基準の設定されている重金属類ではクロム、砒素、セレンで定量限界以下の値が多いため比較できないが、カドミウムで 0.76 倍、鉛で 1.9 倍抽出された。このことから、1N 塩酸抽出法はカドミウムにおいてヒトの消化器系の溶出過程に近い結果が得られていると言える。鉛は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.9 倍の濃度が抽出されていることから安全側に立った抽出方法であるといえる。

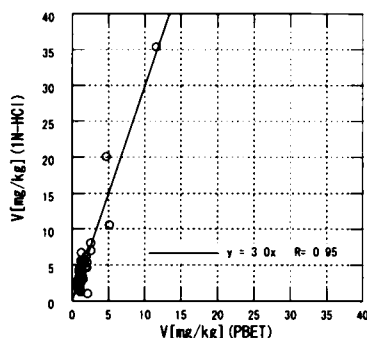


図5-5-1 土壌中濃度分布 (V)

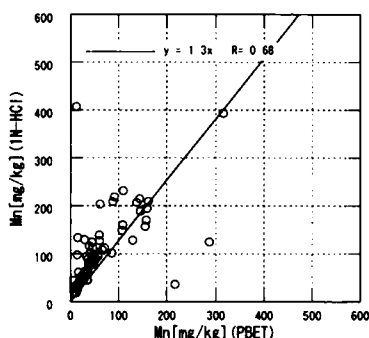


図5-5-2 土壌中濃度分布 (Mn)

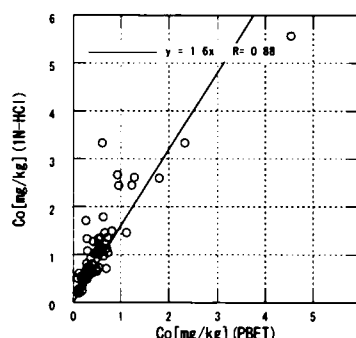


図5-5-3 土壌中濃度分布 (Co)

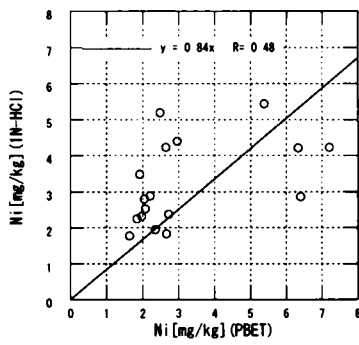


圖5-5-4 土壤中濃度分布 (Ni)

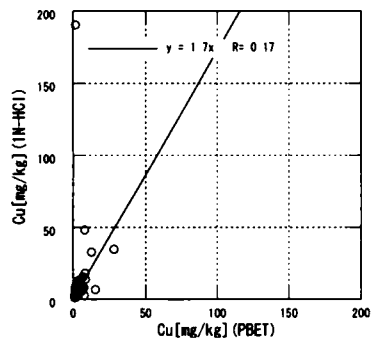


圖5-5-5 土壤中濃度分布 (Cu)

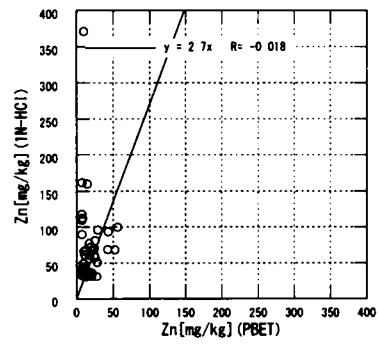


圖5-5-6 土壤中濃度分布 (Zn)

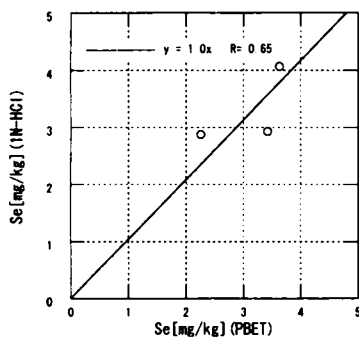


圖5-5-7 土壤中濃度分布 (Se)

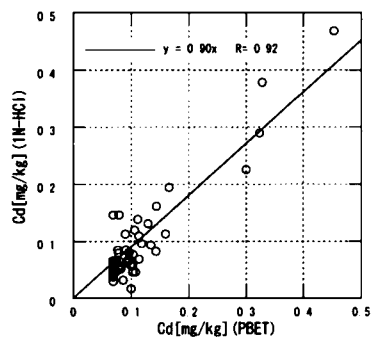


圖5-5-8 土壤中濃度分布 (Cd)

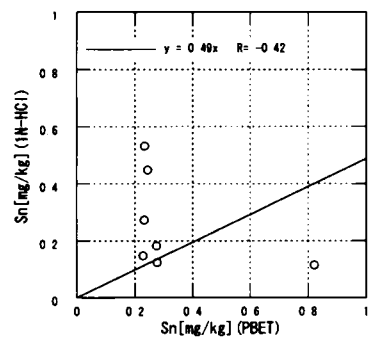


圖5-5-9 土壤中濃度分布 (Sn)

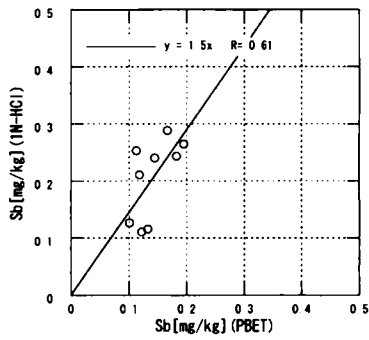


圖5-5-10 土壤中濃度分布 (Sb)

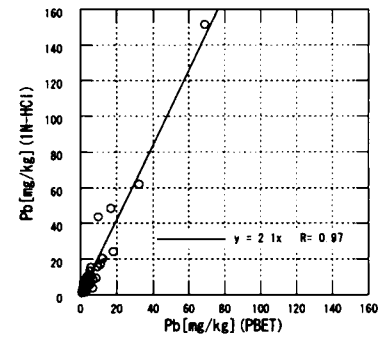


圖5-5-11 土壤中濃度分布 (Pb)

表5-11 PBET法と1N塩酸抽出法の比較

	PBET 定量限界以上の 地点数	1N-HCl 定量限界以上の 地点数	線形回帰に用いた サンプル数	Y=αX		Y=ln(a)+X Y=ln(y), X=ln(x)		勾配比
				勾配α	相関係数	勾配α	相関係数	
V	55	66	55	3.0	0.95	2.7	0.79	0.90
Cr	7	0	0	-	-	-	-	
Mn	67	66	66	1.3	0.68	2.0	0.40	1.53
Co	67	66	66	1.6	0.88	2.1	0.85	1.34
Ni	30	28	17	0.84	0.48	1.1	0.57	1.27
Cu	63	66	62	1.7	0.17	2.0	0.57	1.17
Zn	64	45	44	2.7	-0.02	-	-	
As	0	4	0	-	-	-	-	
Se	21	3	3	1.0	0.65	1.1	0.33	1.07
Cd	50	66	50	0.90	0.92	0.76	0.77	0.84
Sn	7	61	7	0.49	-	-	-	
Sb	9	66	9	1.5	0.61	1.4	0.58	0.94
Pb	67	66	66	2.1	0.97	1.9	0.90	0.89

total=67

### 5.5.3 PBET 法と硝酸抽出法の比較

ヒトの消化器系を模擬した PBET 法により溶出する重金属類の溶出量が、難溶態を含む土壤中全量と比較してどの程度溶出されるかを把握するため、PBET 法と硝酸抽出法とを比較した。硝酸抽出法は第三章に述べたように、土壤の全量分析に近い抽出方法である。

図 5-6-1～図 5-6-12 に各重金属類の PBET 法と 1N 塩酸抽出法による土壤中濃度分布を示す。ただし砒素については PBET 法で定量限界以下の値が多いため図示していない。図において x 軸を硝酸抽出法による土壤中濃度とし、y 軸を PBET 法による土壤中濃度として両対数軸で示す。図では定量限界以下の値は除外している。また、第三章より硝酸抽出による土壤中濃度が対数正規分布と見なせることと、5.4.1 より PBET 法の土壤中濃度は定量限界以上の部分について対数正規分布と見なすことができる。1N 塩酸抽出法は PBET 法に対する抽出割合を把握するため回帰変数を対数として線形回帰を行ったが、硝酸抽出法は全量分析として用いているため抽出割合を一定と仮定せず、濃度分布の回帰式を累乗回帰  $y = ax^b$  とした。図 5-5-1～図 5-5-12 より、PBET 法と硝酸抽出法の濃度分布は PBET 法と 1N 塩酸抽出法の濃度分布と比較して、多くの重金属類について相関が低い。ヒトが消化・吸収する含有量を測定するには土壤中全量を測定する方法よりも 1N 塩酸抽出法のほうが適していると考えられる。しかし比較的相関の強い重金属類として、銅（相関係数 0.65）、セレン（相関係数 0.79）、カドミウム（相関係数 0.77）、鉛（相関係数 0.91）などが挙げられる。これらの重金属類は難溶態を含む全量とヒトの消化器系で溶出する量に相関関係が存在する。

表 5-12 に濃度比(PBET 法による濃度／硝酸抽出法による濃度)の最大値と最小値および中央値を示す。PBET 法で定量限界以下の値がある重金属は最小値を示していない。硝酸抽出法で定量限界以下の値がある重金属については最大値を示していない。中央値は有効サンプル数が全サンプルの 1/2 以上得られた重金属について示した。最大値の結果より、マンガン、ニッケル、銅、カドミウム、鉛において、PBET 法により硝酸抽出法と同程度かそれ以上の濃度が抽出された地点が存在した。これらの重金属類は土壤中のほぼ全量がヒトへのリスクとなり得る地点が存在する。マンガン、ニッケル、カドミウムで PBET 法による濃度が硝酸抽出法による濃度より高い地点が存在する原因として、硝酸抽出法が完全な全量抽出法でないことが挙げられる。

濃度比の分布から、全量に対する易溶態の割合はマンガン（最小値 1.5%～最大値 100%）、コバルト（最小値 1.4%～最大値 27%）、鉛（最小値 4.2%～最大値 100%）程度であり、銅（中央値 15%～最大値 99%）、カドミウム（中央値 23%～最大値 100%）程度であると推察できる。

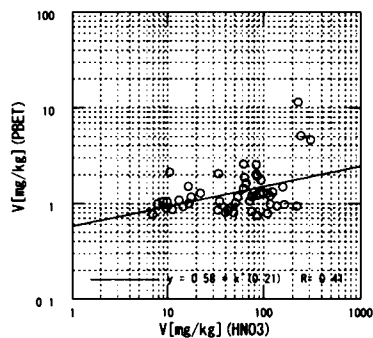


図5-6-1 土壤中濃度分布 (V)

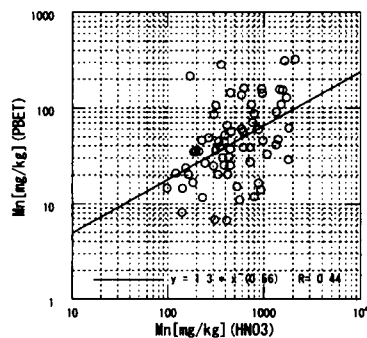


図5-6-2 土壤中濃度分布 (Mn)

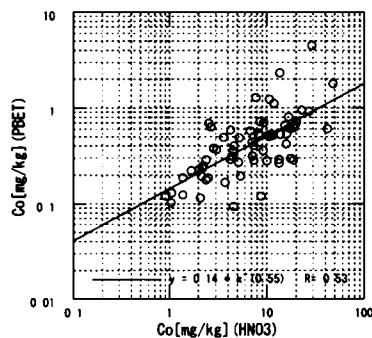


図5-6-3 土壤中濃度分布 (Co)

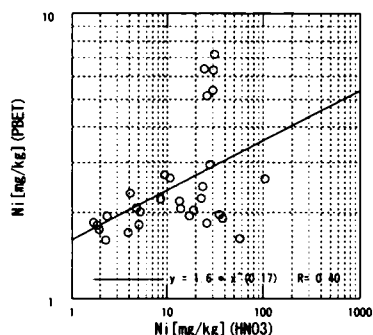


図5-6-4 土壤中濃度分布 (Ni)

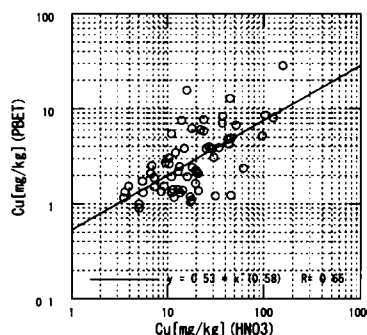


図5-6-5 土壤中濃度分布 (Cu)

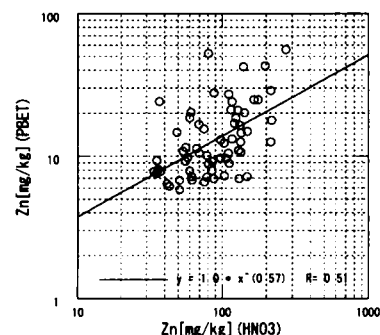


図5-6-6 土壤中濃度分布 (Zn)

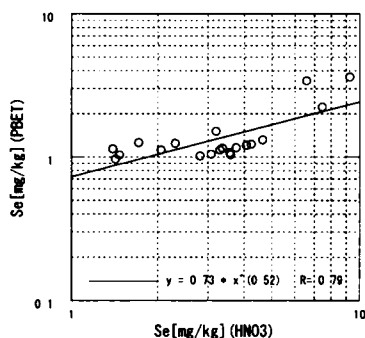


図5-6-7 土壤中濃度分布 (Se)

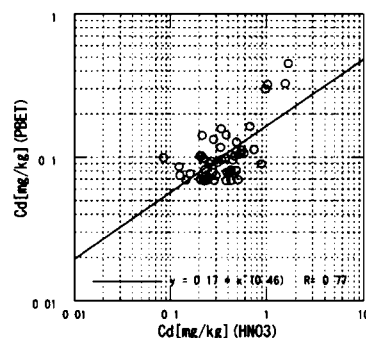


図5-6-8 土壤中濃度分布 (Cd)

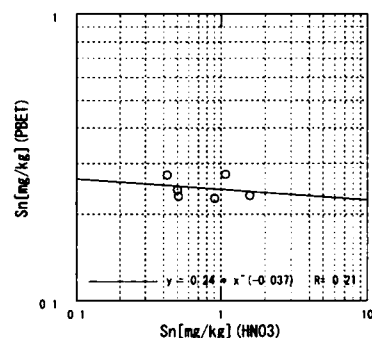


図5-6-9 土壤中濃度分布 (Sn)

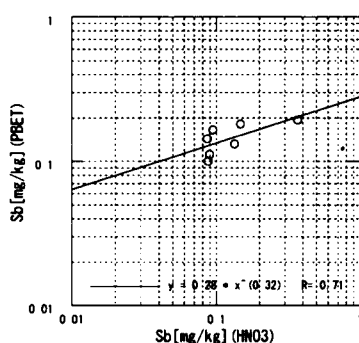


図5-6-10 土壤中濃度分布 (Sb)

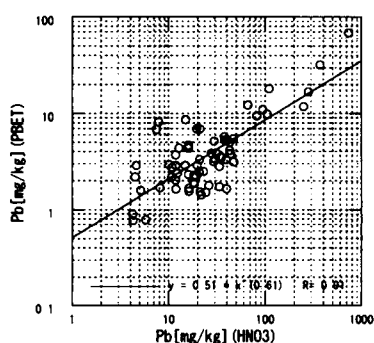


図5-6-11 土壤中濃度分布 (Pb)

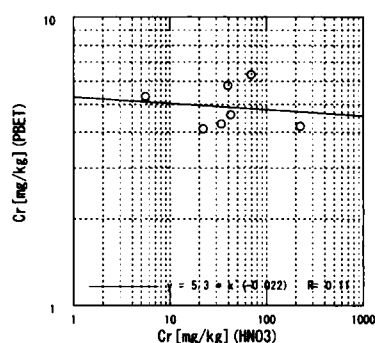


図5-6-12 土壤中濃度分布 (Cr)

表5-12 PBET法と硝酸抽出法の比較

	PBET	HNO3	有効サンプル数	濃度比 (PBET/硝酸) の分布		
	定量限界以上の地点数	定量限界以上の地点数		最小値	中央値	最大値
V	55	62	52	-	0.016	-
Cr	7	65	7	-	-	-
Mn	67	67	67	0.015	0.10	1.3
Co	67	67	67	0.014	0.062	0.27
Ni	30	67	30	-	-	1.1
Cu	63	67	63	-	0.15	0.99
Zn	64	66	64	-	0.13	-
As	0	8	0	-	-	-
Se	21	50	21	-	-	-
Cd	50	67	50	-	0.23	1.2
Sn	7	30	6	-	-	-
Sb	9	35	7	-	-	-
Pb	67	67	67	0.042	0.13	1.0

total=67

## 5.6 考察

経口摂取された土壌粒子が消化器系に到達した場合に胃腸管内において重金属類がどの程度溶解・吸収されるかを bioavailability 試験により測定した。bioavailability 試験として PBET 法を行い、土壌含有量基準測定法の 1N 塩酸抽出法と比較した。二つの抽出法から得られた土壤中濃度分布は定量限界以上で対数正規分布と見なせることから、対数変換した値を回帰変数として、線形回帰による回帰直線を得た。線形回帰の結果、バナジウム（相関係数 0.79）、コバルト（0.85）、カドミウム（0.77）、鉛（0.90）などについて良好な相関関係が得られた。線形回帰式の傾きより、PBET 抽出法と比較して 1N 塩酸抽出法ではバナジウムで 2.7 倍、マンガンで 2.0 倍、コバルトで 2.1 倍、アンチモンで 1.5 倍抽出された。含有量基準の設定されている重金属類のうちクロム、砒素、セレンは定量限界以下の値が多いため比較できないが、カドミウムで 0.76 倍、鉛で 1.9 倍抽出された。このことから、1N 塩酸抽出法はカドミウムにおいてヒトの消化器系の溶出過程に近い結果が得られていると言える。砒素については 1N 塩酸抽出法では定量限界以上の濃度が得られたが、PBET 抽出法において定量限界以下の値が多かったことから体内で溶出されにくい性質を持つ、あるいは沈殿形成などにより測定されなかったと考えられる。鉛は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.9 倍の濃

度が抽出されていることからより安全側に立った抽出方法であるといえる。本研究で対象とした土壌は非汚染土壌であるため土壌中濃度は低く、高濃度に汚染された土壌での含有量基準と体内での溶出量の関係を把握することは難しい。しかし、非汚染土壌においても土壌粒子の直接摂取が行われた場合にヒトの消化器系での溶出が起こりうること、1N 塩酸抽出法による測定により直接摂取によるヒト健康リスクを評価することが可能であると考えられる。

各重金属類の土壌中全量に対するヒト消化器系での溶出割合を求めるため、PBET 法と硝酸抽出法を比較した。累乗回帰の結果、PBET 法と硝酸抽出法の濃度分布は多くの重金属類について相関が低いことが明らかとなった。ヒトが消化・吸収する含有量を測定するには土壌中全量を測定する方法よりも 1N 塩酸抽出法のほうが適していると考えられる。しかし比較的相関の強い重金属類として、銅（相関係数 0.65）、セレン（相関係数 0.79）、カドミウム（相関係数 0.77）、鉛（相関係数 0.91）などが挙げられる。これらの重金属類は難溶態を含む全量とヒトの消化器系で溶出する量に相関関係が存在する。濃度比（PBET 法による濃度／硝酸抽出法による濃度）により土壌中全量に対する易溶態の割合を比較した結果、マンガン（最小値 1.5%～最大値 100%）、コバルト（最小値 1.4%～最大値 27%）、鉛（最小値 4.2%～最大値 100%）程度であり、銅（中央値 15%～最大値 99%）、カドミウム（中央値 23%～最大値 100%）程度であった。これらの土壌中重金属はほぼ全量がヒトへのリスクとなり得る地点が存在した。土壌中全量に対して一律の溶出係数をかけるというリスク評価の手法を用いた場合、ほぼ全量が易溶態で蓄積している重金属、あるいはそのような地点においてリスクを過小に評価してしまうことが考えられる。1N 塩酸抽出法は PBET 法により近い抽出法であることから、土壌の直接摂取による健康リスク評価に適した測定法であると考えられる。

## 5.6 まとめ

本章で得られた主要な結論を要約する。

- (1) 公園土壌について、土壌中重金属のヒト消化器系における溶出量を生理学に基づいた人工胃液による抽出法（PBET 法）により把握した。重金属類の PBET 法による土壌中濃度の 50 パーセンタイル値は大きい順にマンガン>亜鉛>鉛>銅>バナジウム>コバルト>カドミウムの順となった。95 パーセンタイル値はマンガン>亜鉛>鉛>銅>ニッケル>バナジウム>セレン>コバルト>カドミウムの順となった。
- (2) 1N 塩酸抽出法の有効性を検証するため、PBET 法と 1N 塩酸抽出法を比較した。1N 塩酸抽出法は、カドミウムではヒトの消化器系の溶出過程に近い結果が得られた。砒素については 1N 塩酸抽出法で測定可能であったが PBET 抽出法において定量限界以下の値が多かったことから体内で溶出されにくい性質を持ち、1N 塩酸抽出法では過大評価になると考えられる。鉛は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.9 倍の濃度が抽出されていることからより安全側に立った抽出方法であるといえる。
- (3) 土壌全量に対する溶出割合を把握するため、PBET 法と 1N 塩酸抽出法を比較した。PBET 法と硝酸抽出法の濃度分布は多くの重金属類について相関が低いことが明らかとなった。濃度比（PBET 法

による濃度／硝酸抽出法による濃度）により土壤中全量に対する易溶態の割合を比較した結果、マンガン（最小値 1.5%～最大値 100%）、コバルト（最小値 1.4%～最大値 27%）、鉛（最小値 4.2%～最大値 100%）程度であり、銅（中央値 15%～最大値 99%）、カドミウム（中央値 23%～最大値 100%）程度であった。これらの土壤中重金属はほぼ全量がヒトへのリスクとなり得る地点が存在した。

#### 参考文献

- [5-1] 中央環境審議会, 土壤汚染に係る技術的事項について（答申）, pp. 49-64, 2002
- [5-2] 土壤のダイオキシン類に関する検討会, 土壤中のダイオキシン類に関する検討会第一次報告, 1999
- [5-3] Binder S., Sokal D. and Maughan D., Estimating Soil Ingestion: The Use of Tracer Elements in Estimating the Amount of Soil Ingested by Young Children. *Archives of Environmental Health* 41: 341-345, 1986
- [5-4] Sedman R.M., The Development of Applied Action Levels for Soil Contact: A Scenario for the Exposure of Humans to Soil in a Residential Setting. *Environmental Health Perspectives* 79: 291-313, 1989
- [5-5] Thompson K.M. and Burmaster D.E., Parametric Distribution for Soil Ingestion by Children., *Risk Analysis* 11: 339-342, 1991
- [5-6] Clausing P., Brunekreef B. and Van Wijnen J.H., A Method for Estimating Soil Ingestion by Children., *International Archives of Occupational and Environmental Health* 59: 73-82, 1987
- [5-7] Calabrese E.J., Barnes R., Stanek E.J. III, Pastides H., Gilbert C.E., Veneman P., Wang X., Lasztity A. and Kostecki P.T., How Much Soil Do Young Children Ingest: An Epidemiologic Study. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 10: 123-137, 1989
- [5-8] Davis S., Waller P., Buschbom R., Ballou J. and White P., Quantitative Estimates of Soil Ingestion in Normal Children between the Ages of 2 and 7 Years: Population based Estimates Using Aluminum, Silicon, and Titanium as Soil Tracer Elements. *Archives of Environmental Health* 45: 112-122, 1990
- [5-9] Stanek E.J. III and Calabrese E.J., Daily Estimates of Soil Ingestion in Children. *Environmental Health Perspectives* 103: 276-285, 1995
- [5-10] Stanek E.J. III, Calabrese E.J. and Xu L., A Caution for Monte Carlo Risk Assessment of Long Term Exposures Based on Short Term Exposure Study Data. *Human Ecological Risk Assessment* 4: 409-422, 1998
- [5-11] Stanek E.J. III and Calabrese E.J., Soil Ingestion Estimates for Use in Site Evaluations Based

- on the Best Tracer Method, Human and Ecological Risk Assessment 1: 133-156, 1995
- [5-12] Sedman R.M. and Mahmmod R.S., Soil Ingestion by Chilidren and Adults Reconsidered Using31e Results of Recent Tracer Studies. Air and Waste 44: 141-144, 1994
- [5-13] Van Wijnen J.H., Clausing P. and Brunekreef B., Estimated Soil Ingestion by Children., Environmental Reserch 51: 147-162, 1990
- [5-14] Calabrese E.J., Stanek E.J.III, Pekow P. and Barnes R.M., Soil Ingestion Estimates for ChildrenResiding on a Superfund Site. Ecotoxicology and Environmental Safety 36: 258-268, 1997
- [5-15] Calabrese E.J., Stanek E.J.III and Barnes R.M., Soil Ingestion Rates in Children Identified by Parental Observation as Likely High Soil Ingesters. Journal of Soil Contamination 6: 271-279, 1997
- [5-16] Walker S. and Griffin S., Site-specific Data Confirm Arsenic Exposure Predicted by the U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Health Perspectives 106: 133-139, 1998
- [5-17] Hawley J.K., Assessment of Health Risk from Exposure to Contaminated Soil. Risk Analysis5: 289-302, 1985
- [5-18] Calabrese E.J., Stanek E.J.III, Gilbert C.E. and Barnes R.M., Preliminary Adult Soil Ingestion Estimates: Results of a Pilot Study. Regulatory Toxicology and Pharmacology 12: 88-95, 1990
- [5-19] Stanek E.J.III, Calabrese E.J., Barnes R. and Pekow P., Soil Ingestion in Adults- Results of aSecond Pilot Study. Ecotoxicology and Environmental Safety 36: 249-257, 1997
- [5-20] Calabrese E.J., Stanek E.J.III, and Gilbert C.E., Evidence of Soil-Pica Behavior and Quantification of Soil Ingested, Human and Experimental Toxicology 10: 245-249, 1991
- [5-21] Calabrese E.J. and Stanek E.J.III, Soil Pica: Not a Rare Event, Journal of EnvironmentalScience Health 28: 373-384, 1993
- [5-22] 環境省, 平成 15 年環境省告示第 19 号, 2003
- [5-23] Michael V. Rudy, Andy Davis, Rosalind Schoof, Steve Eberie, and Christopher M. Sellstone, Estimation of lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test, Environmental Science Technology, Vol. 30, No. 2, pp.414-421, 1996
- [5-24] 世古学, 名古屋市南部地区における表層土壌の重金属汚染と健康リスクの評価, 大同工業大学大学院修士論文, 2004
- [5-25] 原井信明, 存在形態に着目した土壌中アンチモンの挙動に関する基礎研究, 京都大学大学院工学研究科修士論文, pp.33, 2000
- [5-26] G. M. Hettiarachchi, G. M. Pierzynski, and M. D. Ransom, In Situ Stabilization of Soil Lead



- Using Phosphorus, *Journal of Environmental Quality*, vol.30, pp.1214–1221, 2001
- [5–27] N. T. Basta, R Gradwohl, K. L. Snethen, and J. Schroder, Chemical Immobilization of Lead, Zine, and Cadmium in Smelte-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate, *Journal of Environmental Quality*, vol.30, pp.1222–1230, 2001

## 第六章 市街地土壤汚染によるヒト健康リスクの評価

### 6.1 本章の目的

第二章では、化学物質によるヒトの健康リスクを管理するための枠組みをもとに土壤管理の枠組みを設定し、新たなリスクである土壤の直接摂取によるヒト健康リスクを評価する枠組みを構築するために必要な課題を設定した。第三章、第四章、第五章ではそれぞれ非汚染地域の市街地土壤中有害物質濃度の現状、土壤汚染調査地点の最適配置、土壤粒子の直接摂取とヒト体内における溶出について知見を得た。

本章では土壤汚染対策法によるヒト健康リスク評価手法[6-1]を基に、我々が生活する市街地の土壤汚染調査結果を基にして土壤の直接摂取による日本人の健康リスクを評価する。また、前章までに得られた研究結果を基に、土壤の直接摂取による重金属類のヒト健康リスクを評価する枠組みを提案する。

### 6.2 重金属類の性質

#### 6.2.1 重金属類の特性

本研究で対象とする「土壤汚染による健康リスクが懸念される重金属類」は、バナジウム、クロム、マンガ、ン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ、アンチモン、水銀、鉛の14種類である。John Emsley は元素の百科事典[6-2]においてこれら重金属を含む元素の特性・用途・毒性および環境中での存在量や挙動についてまとめている。人体中の存在量および環境中の存在量を表6-1に示す。

表6-1 重金属類の含有量 文献[6-1]

	人体中の含有量				環境中の存在量				
	血液	骨	体組織	人体中の重量	地殻	土壌		海水	大気
						平均	変動範囲		
V	0.02-0.9ppb	3.5ppb	約20	0.1mg	160ppm	100ppm	10-500ppm	1.5ppb	0.02ng/m3
Cr	6-100ppb	100-300ppb	25-800ppb	1-2mg	100ppm	50ppm	1-450ppm	0.24ppb	-
Mn	2-9ppb	0.2-100ppm	0.2-2	12mg	1000ppm	440ppm	7-9000ppm	10ppb	0.01μg/m3
Co	0.2-20ppb	1-4ppb	約0.3ppb	1-2mg	20ppm	8ppm		1ppt以下	-
Ni	10-50ppb	0.7ppm以下	1-2ppm	15mg	約80ppm	約50ppm		0.5ppb	-
Cu	1ppb	1-25ppm	2-10ppm	70mg	50ppm	約20ppm		0.2ppb	-
Zn	7ppm	75-170ppm	50	2.3g	75ppm	約64ppm	5-770ppm	30ppb	0.1-4μg/m3
As	2-9μg/L	0.1-1.6ppm	0.1-1.6ppm	7(0.5-15)mg	1.5ppm		1-10ppm	1.6ppb	-
Se	70-150ppb	1-9ppm	約0.1ppm	約14mg	0.05ppm	約5ppm		0.2ppb	1ng/m3
Cd	5ppt	約2ppm	約2ppm	20mg	0.1ppm	平均1ppm		0.1ppb	1-50ng/m3
Sn	約0.4ppm	1.4ppm	0.3-2.4	30mg	2ppm	約1ppm		4ppt	-
Sb	3.3ppb	0.01-0.6ppm	0.01-0.2ppm	約2mg	約0.2ppm	約1ppm		約0.3ppb	-
Hg	8ppb	0.5ppm	0.2-0.7ppm	6mg	50ppb	-	0.01-0.54ppb	40ppt	約2-10ng/m3
Pb	0.2ppm	3-30ppm	0.2-3ppm	120mg	14ppm	約23ppm	2-190ppm	2ppt	-

#### 6.2.2 重金属類の毒性

本研究で対象とした重金属は必須元素ではなく毒性のみを持つ元素や必須元素であるが多量に摂取すると有害となる元素など多様な特性を持つ。有機・無機化合物といった化合形態やイオン価数によって毒性が異なる元素も含まれている。これら化学物質に関する毒性情報はWHOやEPA、EU、IARC、NTP、ACGIH、日本産業衛生学会などの様々な団体から提供されている。本研究で対象とした重金属はPRTR制度における第一種

指定化学物質および特定第一種指定化学物質であり、これらの化学物質の毒性に関する情報は毒性データ個別表として公開されている。毒性データの総括表を表 6-2（文献[6-3]）に示す。

表6-2 第一種指定化学物質総括表 文献[6-2]

種別	政令番号	CAS番号	物質名	クラス								環境検出
				発ガン	変異原	経口	吸入	作業環境	生殖	感作性	生態	
1種	1	-	亜鉛の水溶性化合物					3			1	
1種	25	-	アンチモン及びその化合物	2		2		2				YY
特定1種	60	-	カドミウム及びその化合物	1		2	1	1				YY
1種	64	-	銀及びその水溶性化合物					1			1	
1種	68	-	クロム及び3価クロム化合物			3		3		1	1	YY
特定1種	69	-	6価クロム化合物	1	1	3		1		1	1	YY
1種	99	1314-62-1	五酸化バナジウム					2				
1種	100	-	コバルト及びその化合物	2				2		1		
1種	175	-	水銀及びその化合物	2		1	1	1			1	YY
1種	176	-	有機スズ化合物			2		2			1	
1種	178	-	セレン及びその化合物	2		2		2				YY
1種	207	-	銅水溶性塩（銅塩を除く。）								1	
1種	230	-	鉛及びその化合物	2		2		2			1	YY
1種	231	7440-02-0	ニッケル	2		3		3		1		
特定1種	232	-	ニッケル化合物	1	1			1			1	YY
1種	243	-	バリウム及びその水溶性化合物			4		3				
特定1種	252	-	砒素及びその無機化合物	1		2		1			1	YY
1種	311	-	マンガン及びその化合物			4	1	2				YY
1種	346	-	モリブデン及びその化合物			3						YY

土壌汚染対策法で土壌含有量基準が設定されていない重金属（亜鉛、アンチモン、バナジウム、コバルト、スズ、銅、ニッケル、マンガン）について、曝露アセスメントを行うための有害性データを整理した。ニッケルについては「ニッケル」および「ニッケル化合物」に分けられているが、経口クラスの設定されている「ニッケル」の毒性クラスより求めた。土壌の直接摂取の主要な経路は土壌の摂食による経口摂取であり、経口クラスの毒性値が設定されている重金属（マンガン、ニッケル、スズ、アンチモン）については経口クラスを用いる。また、経口クラスに含まれない重金属（五酸化バナジウム、コバルト、亜鉛）は作業環境クラスの毒性値を用いる。各クラスのうち発ガンクラス、変異原クラス、感作性クラスについては分類のみで数値データがない。また、本研究では土壌の直接摂取によるヒト健康リスクを評価することを目的としているため生態クラスは除いた。銅については PRTR 指定化学物質有害性データからは土壌の直接摂取によるヒト健康リスクを評価するための毒性データが得られないため、銅水溶性塩を含む銅について WHO の水道水質基準値を用いることとする。

表 6-3（文献[6-4]）に重金属の毒性データを整理する。参考として土壌環境基準の設定された重金属も示す。経口クラスのうち水質基準および経口反復投与データのみを示した。日本における TDI が無い物質の土壌含有量基準は、土壌汚染対策法の曝露アセスメントにおいて土壌からの有害物質の経口摂取量が飲料水からの経口摂取量と同量になるように設定しているため、同曝露アセスメントが利用できる。作業環境クラスについては、ACGIH（米国産業衛生専門家会議）の作業環境中濃度と産業衛生学会許容濃度のうち、ACGIH の値を用いる。ACGIH の値は、作業環境中濃度を TLV（Threshold Limit Value）という指標で表している。

TLV とは、ほとんど全ての作業者が毎日繰り返し曝露しても、有害な健康影響が現れないと考えられる化学物質の空气中濃度である。TLV は、産業界の経験、ヒトや動物による試験・研究などの利用可能な情報に基づいている。これらの情報の量と質は物質によって異なるため、TLV の精度にも幅がある。本研究では TLV-TWA 換算許容濃度を用いる。これは 1 日 8 時間、1 週 40 時間の時間加重平均濃度である。作業環境の毒性データとしてバナジウム 0.05[mg/m<sup>3</sup>]、コバルト 0.1[mg/m<sup>3</sup>]、亜鉛 1[mg/m<sup>3</sup>]を用いる。

表6-3 経口毒性データおよび作業環境データ 文献[6-4]

	経口摂取		作業環境データ		吸入
	水質基準 (WHO)	経口反復投与 (投与期間1年未満) ラットNOAEL	ACGIH, TWA換算	産業衛生学会 許容濃度	大気基準
	[mg/L]	[mg/kgBW/day]	[mg/m <sup>3</sup> ]	[mg/m <sup>3</sup> ]	[mg/m <sup>3</sup> ]
V	-	0.89	0.05	0.1	-
Mn	0.5	-	0.1	0.3	0.00015
Co	-	-	0.1	0.05	-
Ni	0.02	-	-	1	-
Ni <sup>*1</sup>	-	-	0.1	0.007	-
Cu	-	-	-	-	-
Zn	-	-	1	-	-
Sn	0.002	-	-	-	-
Sb	0.005	0.35	0.5	0.1	-
Cr <sup>*2</sup>	≤0.05 <sup>*4</sup>	-	0.0005~0.01	-	-
Cr <sup>*3</sup>	0.05	-	-	0.5	-
As	≤0.01 <sup>*4</sup>	-	-	-	0.08 <sup>*4</sup>
Se	≤0.01 <sup>*4</sup>	-	0.16	0.17	-
Cd	0.003	-	-	-	0.00005
Hg	≤0.0005 <sup>*4</sup>	-	-	0.025	0.001
Pb	≤0.01 <sup>*4</sup>	-	0.05	-	-

\*1: ニッケル化合物

\*2: 6価クロム

\*3: クロム及び3価クロム

\*4: 日本の水質基準のほうが低いものは日本の水質基準を示す

\*4: ラットLOAEL

WHO では飲料水の水質のガイドラインをまとめており、2004 年に第三版[6-3]が発行された。化学物質ファクトシートには重金属のうちクロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、スズ (Inorganic tin)、アンチモン、水銀、鉛について記載されている。本研究の対象物質であるバナジウムとコバルトについては記載されていない。表 6-4 に飲料水のガイドライン値と算定の根拠となる TDI または PTWI を示す。マンガンの水質基準が 0.5[mg/L]から 0.4[mg/L]に変更されている。ニッケルは 0.02[mg/L]で変更がない。銅は 2[mg/L]という値が追加されたためこの値を用いる。スズはガイドライン値がないが、無機スズについて 0.001~0.002[mg/L]を超える濃度を異常値として設定しているため、0.002[mg/L]を基準値として用いることとする。アンチモンについてはガイドライン値が 0.005[mg/L]から 0.02[mg/L]に変更されている。以上より、経口摂取の毒性データとしてマンガン 0.4[mg/L]、ニッケル 0.02[mg/L]、銅 2[mg/L]、スズ 0.002[mg/L]、アンチモン 0.02[mg/L]を用いて曝露アセスメントを行う。

表6-4 WHO飲料水のガイドライン値 文献[6-3]

	ガイドライン値[mg/L]	TDI [ $\mu$ g/kgBW]	PTWI [ $\mu$ g/kgBW/week]
V	-	-	-
Mn	0.4	60	-
Co	-	-	-
Ni	0.02	5	-
Cu	2	-	-
Zn	-	-	-
Sn	-	-	-
Sb	0.02	6	-
Cr	0.05	-	-
As	0.01	-	-
Se	0.01	4 <sup>*1</sup>	-
Cd	0.003	-	7
Hg	0.001	-	3.3
Pb	0.01	-	25

\*1: NOAEL

### 6.3 重金属類の直接摂取によるリスク評価

#### 6.3.1 土壌含有量基準とTDI（一日許容摂取量）

重金属類の直接摂取によるリスク評価を行うためには、重金属の土壌中濃度に関する基準が必要である。土壌汚染対策法では既に土壌含有量基準が設定されているが、本研究で対象とする重金属類のうち含有量基準が設定されていない重金属についても基準を設定する必要がある。本研究ではまず各重金属の毒性情報と暴露アセスメントからTDI（一日許容摂取量）を算出する。そして土壌の直接摂取という暴露経路による重金属の摂取量がTDIの10%と同程度になりうると考えられる土壌中濃度を許容される土壌中の含有量の基準とする。本研究で用いる基準は法指定の土壌含有量基準とは異なり、基準値を超えた地点について浄化・修復の義務が生じるものではなく、重金属の許容摂取量に対して土壌の直接摂取による重金属のヒト健康リスクがどの程度かを示す基準である。本研究では土壌含有量基準と区別するため許容土壌含有量基準と呼ぶ。

**TDI**<sub>[mg/kg/day]</sub> (Tolerable Daily Intake: 耐容一日摂取量) は、有害物質について生涯にわたって摂取しても健康に悪影響を及ぼさないと判断される一日あたり、体重1kgあたりの摂取量である。TDIは一般に表6-2に示すような発ガン性試験、変異原性試験、経口慢性毒性試験等を基に設定されている。しかし表6-4に見られるようにTDIの設定されていない重金属も多い。土壌汚染対策法の重金属類のうち、日本のTDIが設定されているのはホウ素のみである。このため、基準値やガイドライン値からTDIを設定して土壌含有量基準を設定している。日本におけるTDIがない物質の土壌含有量基準は、土壌汚染対策法の暴露アセスメントにおいて、土壌からの有害物質の経口摂取量が飲料水からの経口摂取量と同量になるように設定している。水道水質基準は飲料水からの経口摂取量がTDIの10%になるように設定されている。土壌からの経口摂取もTDIの10%となるように設定する。このため本研究で設定する許容土壌含有量基準は対象とする重金属により3つに分類される。

土壌汚染対策法で既に含有量基準が設定されている重金属（クロム、砒素、セレン、カドミウム、水銀、

鉛)については、土壤含有量基準を許容土壤含有量基準とする。

水質基準が設定されている重金属(マンガン、ニッケル、銅、スズ、アンチモン)については飲料水からの経口摂取量を基に TDI を算出し、法指定の曝露アセスメントを基に許容土壤含有量基準を設定する。水質基準などの経口毒性の基準値やガイドライン値から TDI を算出する手法は土壤汚染対策法の手法[6-1]を援用する。

水質基準が設定されていない重金属(バナジウム、コバルト、亜鉛)については、作業環境の基準値から TDI を算出し、法指定の曝露アセスメントを基に許容土壤含有量基準を設定する。作業環境の基準値から TDI を算出する手法は化学品審議会の答申[6-5]を援用する。化学品審議会の答申では化学物質を PRTR 指定化学物質に指定する際の基準を示しており、作業環境の許容濃度[mg/m<sup>3</sup>]から一般環境中の広範囲の敏感な人も考慮した NOAEL(HEC)[mg/m<sup>3</sup>]を設定する手法および NOAEL(HEC)[mg/m<sup>3</sup>]から NOAEL[mg/kg/day]を設定する手法を示している。

### 6.3.2 土壤汚染対策法の曝露アセスメント [6-1]

土壤汚染対策法における健康リスクの管理を図るべき土地の基準(指定基準)のうち、直接摂取によるリスクは「土壤汚染対策法に係る技術的事項について」[6-1]により検討されている。土壤汚染対策法の曝露アセスメントの基本的考え方を以下に示す。

- (1) 土壤汚染対策法における土壤の直接摂取による曝露アセスメントでは、日本で設定した TDI の有無により異なる含有量基準の設定方法を用いる。日本で設定した TDI 等がある場合には、含有量基準は TDI 等の配分の目安として土壤摂取による曝露経路の寄与率として概ね 10%を割り当てる。日本で設定した TDI 等がない場合には、汚染土壤からの有害物質の摂取量が飲料水からの摂取量と同程度(寄与率 10%)になるように算出する。
- (2) 土壤含有量基準の曝露期間は一生涯とする。ただし水道水質基準の設定に際して急性影響又は比較的短期的な影響を勘案して設定されている物質(六価クロム、ふっ素及びシアン)については子供の期間のみとする。
- (3) 土壤含有量基準は人の平均的な飲料水の摂取量(2L)や 1 日当たりの土壤摂食量(大人 100mg、子供 200mg)を用いて算定する。

以上の手法を用いて土壤含有量基準を設定している。土壤汚染対策法における TDI が設定されていない場合の算定手順を以下に示す。まず、有害物質について水道水質基準値から有害物質の水道からの理論最大摂取量を算出する。これを水道水からの耐容一日摂取量  $TDI_{water[mg/kg/day]}$  とすると、耐容一日摂取量は式{6-1}で算出される。

$$TDI_{water[mg/kg/day]} = \frac{C_{water[mg/L]} \times D_{[L/day]} \times (365 \times 70)_{[year]}^{*1}}{50_{[kg]} \times (365 \times 70)_{[year]}^{*2}} \quad \{6-1\}$$

ただし



の期間に限定しているため、一日あたりの飲料水摂取量が異なり、土壌摂食量も子供の期間のみの値を用いる。水質基準と等量の土壌含有量（表 6-4 中の j）について、有効数字の二桁目を切り捨てて 0 または 5 に丸めた値が土壌含有量基準値である。

表6-5 重金属の土壌含有量の設定 文献[6-1]

重金属	水道水からの一日許容摂取量				土壌の直接摂取曝露アセスメント					含有量基準値	
	生涯平均 体重	水道水質 基準	一日あた りの飲料 水摂取量	水質基準値に よる一日平均 摂取量	子供の土 壌摂食量	子供期 間	大人の土 壌摂食量	大人期 間	平均土壌摂取 量	水道基準等量 土壌含有量	土壌含有 量基準
	kg	mg/L	L/day	mg/kg/day	mg/day	year	mg/day	year	mg/day	mg/kg	mg/kg
	a	b	c	d=b*c/a	e	f	g	h	i=(e*f+g*h)/(f+h)	j=d/i*10 <sup>4</sup>	
六価クロム	50	0.05	1	1.0E-03	200	6	-	-	200	250.0	250
砒素	50	0.01	2	4.0E-04	200	6	100	64	108.57	184.2	150
セレン	50	0.01	2	4.0E-04	200	6	100	64	108.57	184.2	150
カドミウム	50	0.01	2	4.0E-04	200	6	100	64	108.57	184.2	150
水銀	50	0.001	2	4.0E-05	200	6	100	64	108.57	18.4	15
鉛	50	0.01	2	4.0E-04	200	6	100	64	108.57	184.2	150

六価クロムについて子供の期間の平均体重が不明

以上が土壌汚染対策法の曝露アセスメントである。本研究では六価クロム、砒素、セレン、カドミウム、水銀、鉛について土壌汚染対策法の土壌含有量基準を許容土壌含有量基準とする

### 6.3.3 経口摂取毒性データによる許容土壌含有量基準

日本において土壌含有量基準が設定されていない重金属類については、経口摂取の毒性データとして WHO の飲料水水質ガイドライン値を用いて許容土壌含有量の基準値を算出することが可能である。経口摂取の毒性データとしてマンガン 0.4[mg/L]、ニッケル 0.02[mg/L]、銅 2[mg/L]、スズ 0.002[mg/L]、アンチモン 0.02[mg/L]を用いて曝露アセスメントを行う。表 6-6 に経口摂取の毒性データを用いて設定した許容土壌含有量基準を示す。これらの水質基準値は曝露期間を生涯としているため、一日あたりの飲料水摂取量を 2[L/day]と設定している。本手法により得られた土壌含有量基準を許容土壌含有量基準とする。

表6-6 重金属の土壌含有量の設定（経口毒性）

重金属	水道水からの一日許容摂取量				土壌の直接摂取曝露アセスメント					含有量基準値	
	生涯平均 体重	水道水質 基準	一日あた りの飲料 水摂取量	水質基準値に よる一日平均 摂取量	子供の土 壌摂食量	子供期 間	大人の土 壌摂食量	大人期 間	平均土壌摂取 量	水道基準等量 土壌含有量	土壌含有 量基準
	kg	mg/L	L/day	mg/kg/day	mg/day	year	mg/day	year	mg/day	mg/kg	mg/kg
	a	b	c	d=b*c/a	e	f	g	h	i=(e*f+g*h)/(f+h)	j=d/i*10 <sup>4</sup>	
マンガン	50	0.4	2	1.6E-02	200	6	100	64	108.57	7368.4	7000
ニッケル	50	0.02	2	8.0E-04	200	6	100	64	108.57	368.4	350
銅	50	2	2	8.0E-02	200	6	100	64	108.57	36842.1	35000
スズ	50	0.002	2	8.0E-05	200	6	100	64	108.57	36.8	35
アンチモン	50	0.02	2	8.0E-04	200	6	100	64	108.57	368.4	350



#### 6.3.4 作業環境毒性データによる許容土壌含有量基準 [6-5]

経口摂取毒性データのないバナジウム、コバルト、亜鉛については、作業環境毒性データ（ACGIH 許容空気中濃度）から許容土壌含有量基準を設定する。水質基準と比較するため、マンガン、アンチモン、セレン、鉛についても、作業環境クラスから設定した土壌中含有量基準値を算出する。まず、作業環境許容濃度から一般人の吸入慢性毒性に換算し、大気からの吸入摂取による有害物質の一般人の耐容一日摂取量  $TDI_{air[mg/kg/day]}$  を算出する。そして 6.3.1 で示した土壌の直接摂取による有害物質の耐容一日摂取量  $TDI_{soil[mg/kg/day]}$  と同程度になるような土壌中濃度を土壌含有量基準として設定した。

作業環境空气中許容濃度を基に、一般人の大気吸入摂取による有害物質の耐容一日摂取量  $TDI_{air[mg/kg/day]}$  を算出するには大きな不確実性が含まれる。本研究では PRTR 制度に基づく第一種及び第二種の指定化学物質を指定する際に用いられた曝露アセスメントを基にした [6-5]。以下に曝露アセスメントの手順および評価式を示す。

- (1) ACGIH の作業環境の許容濃度は、作業条件下での曝露を想定して設定された値であり、労働の場以外での環境要因の許容限界値として用いてはならないとされている。しかしながら、吸入毒性の定量的情報は非常に少ないため、作業環境と一般環境の差を十分考慮して作業環境許容濃度を利用する他に適切な方法がない。
- (2) 作業環境中許容濃度の TWA は、「ほとんどの健康な成人が 1 日 8 時間、週 40 時間繰り返し曝露されて、健康上の悪影響が見られないと判断される時間加重平均値の濃度」とされていることから、健康な成人に対してはおおよそ無毒性量に設定されていると考えられる。したがって、健康な成人に対する NOAEL (HEC) と作業環境許容濃度 TWA との関係を式 (6-5) のように推定できる。

$$\begin{aligned} NOAEL_{health[mg/m^3]} &= TWA_{fume[mg/m^3]} \times \frac{40}{24 \times 7} \times \frac{1}{a} \\ &= TWA_{fume[mg/m^3]} \times \frac{1}{10} \end{aligned} \quad (6-5)$$

なお、40/(24×7) は時間補正項、1/a は単純な曝露時間の換算だけでは補正できない作業環境と一般環境の違い、すなわち、作業時間のみの断続的な曝露では回復が考えられるが、一般環境では継続的な曝露となるため回復期間はないことを考慮した補正係数であり、時間補正項の 40/(24×7) = 1/4.2 と併せて 1/10（このとき a ≈ 2.4 に相当する）を用いることとする。

- (3) 一方、一般環境中の広範囲の敏感な人も考慮した NOAEL (HEC) は、健康な成人に対する NOAEL (HEC) に個体差の不確定係数として 10 を用いて、式 (6-6) で表される。

$$\begin{aligned} NOAEL_{general[mg/m^3]} &= \frac{NOAEL_{health[mg/m^3]}}{10} \\ &= \frac{TWA_{fume[mg/m^3]} \times 1/10}{10} \end{aligned} \quad (6-6)$$

なお、以上の考え方は環境中で気体で存在する物質にはそのまま適用できるが、完全に気体とは見なせない粒子状物質等は、一般環境で作業環境許容濃度のような高濃度では存在し得えないと考えられる。粒子状物質等の濃度は気体状物質の濃度から少なくとも 1 オーダー下げることが適当である。有害性の割合を 10 とした場合の作業環境許容濃度での有害性の分類を表 6-7 に示す。

表6-7 作業環境許容濃度での有害性の分類  
文献[6-5]

クラス	ACGIH又は日本産業衛生学会	
	TWA[mg/m <sup>3</sup> ] (気体)	TWA[mg/m <sup>3</sup> ] (粒子状物質)
1	0.1以下	0.01以下
2	1以下	0.1以下
3	10以下	1以下

急性毒性を除く

表 6-2 と表 6-4 よりバナジウムは TWA=0.05[mg/m<sup>3</sup>] (クラス 2)、コバルトは TWA=0.1[mg/m<sup>3</sup>] (クラス 2)、亜鉛は TWA=1[mg/m<sup>3</sup>] (クラス 3) であることから、バナジウム、コバルト、亜鉛の TWA は粒子状物質の TWA であると推察できる。マンガン、アンチモン、鉛も同様であり、セレンは TWA=0.16[mg/m<sup>3</sup>] (クラス 2) より、セレンの TWA は気体状の TWA である。したがってセレンを除き式{6-7}により気体の TWA に換算する必要がある。

$$TWA_{fume[mg/m^3]} = TWA_{particle[mg/m^3]} \times 10 \quad \{6-7\}$$

- (4) 吸入慢性毒性のガイドラインや基準値  $NOAEL_{general[mg/m^3]}$  と、経口慢性毒性  $NOAEL_{[mg/kg/day]}$  との間には式{6-8}の関係がある。

$$NOAEL_{general[mg/m^3]} = \frac{NOAEL_{[mg/kg/day]} \times BW_{human[kg]} \times \alpha_{oral[-]}}{\alpha_{inhalation[-]} \times V_{breath[m^3/day]}} \quad \{6-8\}$$

ただし、

$$\begin{aligned} BW_{human[kg]} &: \text{体重 } 70[kg] \\ \alpha_{oral[-]} &: \text{経口吸収率} \\ \alpha_{inhalation[-]} &: \text{吸入吸収率} \\ V_{breath[m^3/day]} &: \text{一日呼吸量 } 20[m^3/day] \end{aligned}$$

である。ここで  $\alpha_{oral[-]} = \alpha_{inhalation[-]}$  と仮定する。重金属を粒子状物質と見なし、式{6-6}を式{6-8}に代入すると、作業環境毒性データから算出した大気吸入摂取によるガス状物質の耐容一日摂取量  $TDI_{air[mg/kg/day]}$  は次式{6-9}で表される。

$$\begin{aligned} TDI_{air[mg/kg/day]} &= NOAEL_{[mg/kg/day]} \\ &= \frac{NOAEL_{general[mg/m^3]} \times V_{breath[m^3/day]}}{BW_{human[kg]}} \end{aligned}$$

$$= \frac{TWA_{fume[mg/m^3]} \times V_{breath[m^3/day]}}{100 \times BW_{human[kg]}} \quad \{6-9\}$$

粒子状物質については式{6-9}に式{6-7}を代入する。

本研究では以上の曝露アセスメントを用いて式{6-9}および式{6-2}より許容土壌含有量基準を設定する。

表 6-8 に作業環境の毒性データを用いた場合の許容土壌含有量基準を示す。

表6-8 重金属の土壌含有量の設定（作業環境クラス）

重金属	作業環境クラス				土壌の直接摂取曝露アセスメント						含有量基準値	
	成人体重	作業環境 許容濃度	一日あたりの呼吸量	許容濃度値による一日平均 摂取量	生涯平均 体重	子供の土 壌摂取量	子供期 間	大人の土 壌摂取量	大人 期間	平均土壌摂取 量	作業環境 等量土壌 含有量	土壌含有 量基準
	kg	mg/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /day	mg/kg/day	kg	mg/day	year	mg/day	year	mg/day	mg/kg	mg/kg
	a <sub>1</sub>	b	c	d=b*c/a <sub>1</sub> /10	a <sub>2</sub>	e	f	g	h	i=(e*f+g*h)/(f+h)	j=d/i*a <sub>2</sub> *10 <sup>4</sup>	
バナジウム	70	0.05	20	1.4E-03	50	200	6	100	64	108.57	657.9	650
コバルト	70	0.1	20	2.9E-03	50	200	6	100	64	108.57	1315.8	1000
亜鉛	70	1	20	2.9E-02	50	200	6	100	64	108.57	13157.9	10000
マンガン	70	0.1	20	2.9E-03	50	200	6	100	64	108.57	1315.8	1000
アンチモン	70	0.5	20	1.4E-02	50	200	6	100	64	108.57	6578.9	6500
セレン	70	0.16	20	4.6E-04	50	200	6	100	64	108.57	210.5	200
鉛	70	0.05	20	1.4E-03	50	200	6	100	64	108.57	657.9	650

セレンのみd=b\*c/a<sub>1</sub>/100

ただし、作業環境毒性データでは体重のデフォルト値を 70[kg]としているのに対して、土壌の直接摂取に関する曝露アセスメントは生涯平均体重を 50[kg]と設定している。作業環境クラスから求めた許容土壌含有量基準値は経口慢性毒性クラスから求めた許容土壌含有量基準値と比較してマンガンで 0.14 倍、アンチモンで 19 倍、セレンで 1.3 倍、鉛で 4.3 倍であった。この含有量基準を用いて土壌の直接摂取によるリスクを評価した場合、過小評価になる可能性がある。しかしマンガンでは逆に 7 倍の過大評価となっている。以上のようにバナジウム、コバルト、亜鉛については許容土壌含有量基準値の算出方法が水道水質基準を用いた算出方法と異なるため、過大評価あるいは過小評価することが考えられる。

### 6.3.5 本研究で設定する許容土壌含有量基準

本研究で設定した重金属類の許容土壌含有量基準を表 6-9 に示す。土壌汚染対策法で設定されている重金属については土壌含有量基準の値[6-6]をそのまま用いた。飲料水の水質基準が設定されている重金属については、土壌汚染対策法の曝露アセスメント手法[6-1]を用いて許容土壌含有量基準を設定した。水道水質基準がない重金属については作業環境クラスの毒性データから化学品審議会の答申[6-5]を基に一日許容摂取量を算出し、土壌汚染対策法の曝露アセスメントより許容土壌含有量基準を設定した。

表6-9 本研究で設定した許容土壌含有量基準

重金属	土壌含有量基準 [mg/kg(soil)]	設定根拠
六価クロム	250	土壌汚染対策法
砒素	150	
セレン	150	
カドミウム	150	
水銀	15	
鉛	150	経口クラス毒性 等量
マンガン	7000	
ニッケル	350	
銅	35000	
スズ	35	
アンチモン	350	作業環境クラス 毒性等量
バナジウム	650	
コバルト	1000	
亜鉛	10000	

表 6-9 より、本研究で設定した許容土壌含有量基準は大きい順に銅＞亜鉛＞マンガン＞コバルト＞バナジウム＞ニッケル＝アンチモン＞6 価クロム＞砒素＝セレン＝カドミウム＝鉛＞スズ＞水銀となった。土壌汚染対策法で土壌含有量基準が設定されていない重金属の土壌含有量基準値は大きい順に銅＞亜鉛＞マンガン＞コバルト＞バナジウム＞ニッケル＝アンチモン＞スズとなった。これらの重金属は、スズを除いて許容土壌含有量基準が土壌汚染対策法で指定された重金属よりも大きいことから、毒性自体は小さい。しかしこれらの重金属が土壌中に高濃度に含有している場合、土壌の直接摂取によるヒト健康リスクとなる可能性がある。

クロムについては、土壌汚染対策法では 6 価クロムを対象としており、含有量基準測定法も 1N 塩酸抽出法ではなく水抽出法である。6 価クロムは 3 価クロムよりも毒性が強いため 6 価クロムについて基準が設定されており、本研究で測定した土壌中総クロム濃度を用いてリスクを評価する場合、土壌中総クロム濃度のうち 3 価クロムの含有量分だけ過大評価となる可能性がある。ただし、水抽出法は 6 価クロムのみを溶出する抽出法ではなく 3 価クロムも含まれる。また、世古らの研究[6-7]により、1N 塩酸抽出法による土壌中総クロム濃度は、含有量基準測定法である水抽出法による土壌中総クロム濃度よりも大きくなることが報告されている。本研究では 1N 塩酸抽出法による土壌中総クロム濃度を用いて六価クロムの含有量基準を比較してリスクを評価するが、クロムについてはリスクを過大評価する可能性がある。

#### 6.4 直接摂取によるリスクの解析

##### 6.4.1 リスク評価指標の設定

第三章の土壌汚染調査結果を基に、日本国内の市街地土壌の直接摂取による重金属のリスクを算定する。重金属  $i$  のリスクの評価指標を式{6-10}に示す。

$$Riskindex_i = \frac{DI_{i[mg/day/kgBW]}}{TDI_{i[mg/day/kgBW]}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{C_{i[mg/kg-soil]} \times V_{[mg-soil/day]} \times BW_{[kg]} \times 10^{-6}}{C_{i,standard[mg/kg-soil]} \times V_{[mg-soil/day]} \times BW_{[kg]} \times 10^{-6}} \\
&= \frac{C_{i[mg/kg-soil]}}{C_{i,standard[mg/kg-soil]}} \quad \{6-10\}
\end{aligned}$$

ただし、

- $DI_{i[mg/day/kgBW]}$  : 重金属 i のある地点での土壌からの一日摂取量  
 $TDI_{i[mg/day/kgBW]}$  : 重金属 i の土壌からの一日許容摂取量  
 $C_{i[mg/kg-soil]}$  : 重金属 i のある地点での土壌中濃度 (1N 塩酸抽出法)  
 $C_{i,standard[mg/kg-soil]}$  : 重金属 i の許容土壌含有量基準

である。このリスク評価指標は、ある公園土壌からの重金属 i の一日摂取量と本研究で設定した重金属 i の許容摂取量の割合を示している。この指標は土壌摂取量と体重が同じであるため、1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と許容土壌含有量基準との割合となる。ある重金属についてある地点でリスク評価指標の値が 1 を超えている場合、土壌の直接摂取という曝露経路により、その重金属のヒトへの許容摂取量を超えることを意味する。土壌汚染対策法による土壌汚染調査では、土壌含有量基準を超過した地点が指定区域に指定される。

表 6-10 に設定した許容土壌含有量基準値と 1N 塩酸抽出法による定量限界濃度を示す。定量限界以下のサンプル数は 67 地点の公園の 3 つの抽出方法 (合計 201 サンプル) について求めた。水銀は定量限界以下の値が多いため除いた。定量限界と許容土壌含有量基準の比は、リスク評価指標値 (土壌中濃度/許容土壌含有量基準) がリスクを定量できる範囲の下限值を示している。表より、多くの重金属で許容土壌含有量基準の 0.1% 程度まで定量可能であるが、クロム (4.1%) は定量限界値が大きい。クロム、セレン、砒素、ニッケルなどは定量限界以下の地点が多く見られた。本研究では 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度が定量限界以下の場合について、リスク値を 0 とした。リスク値が 0 ということは、ある地点での土壌の直接摂取によるその重金属のヒト健康リスクが 0 であると定量したことを表すものではない。定量限界以下の地点の多い重金属のリスクと、定量限界以下の地点の少ない重金属のリスクを比較する場合、定量限界以下の地点について定量限界値の 1/2 などの値を用いると、定量限界の値によりリスクの大小が評価される可能性がある。特にクロムは許容土壌含有量基準の 4.1% 程度までしかリスクを定量できなかったため、定量限界値を用いた換算を行うと他の重金属と比較した際、リスクを過大評価すると考えられる。このため定量限界以下の場合にはリスク値を 0 として解析を行う。

表6-10 許容含有量基準と定量限界

	許容含有量 基準 [mg/kg]	1N-HCl		定量限界／許容 含有量基準 [%]
		定量限界 [mg/kg]	定量限界以下のサ ンプル数 [mg/kg]	
V	650	0.28	0/201	0.044
Cr	250	10	179/201	4.1
Mn	7000	0.49	1/201	0.0070
Co	1000	0.029	1/201	0.0029
Ni	350	0.75	44/201	0.21
Cu	35000	0.48	1/201	0.0014
Zn	10000	15	39/201	0.15
As	150	0.37	45/201	0.25
Se	150	1.4	149/201	0.96
Cd	150	0.0054	1/201	0.004
Sn	35	0.080	3/201	0.23
Sb	350	0.044	2/201	0.013
Pb	150	0.18	1/201	0.12

#### 6.4.2 土壌の直接摂取による各重金属のリスク評価

第三章の土壌汚染調査では、日本国内の 67 地点の公園について 3 つの採取方法により土壌採取し、1N 塩酸抽出法により土壌中濃度を求めている。本研究のリスク評価では、表層土壌中濃度（以下の図では[surface]とする）と、上層土壌中濃度と下層土壌中濃度の算術平均値（以下の図では[official]とする）の 2 つをリスク評価対象とした。土壌汚染対策法の調査試料の採取深度は、表層の土壌（深さ 0～5cm）とその直下から 45cm 下の間の土壌（深さ 5cm～50cm）を深さ方向に均等に採取し、それらの同量を均等に混合して 1 試料とすることが定められている。本研究では公園土壌を対象としたため指定されている深さまで土壌採取することができなかった。このため採取した上下層の土壌中濃度の算術平均値により、土壌汚染対策法で指定された採取方法のうちの表層の部分（深さ 0～5cm）を評価できると考えた。算術平均により求めた土壌中濃度によるリスクを以下では公定法に換算した土壌のリスクと表現する。各採取方法による土壌中濃度について、各重金属のリスク評価指標の値を算出する。

図 6-1-1、図 6-1-2 に各重金属の許容含有量基準と土壌中濃度を示す。図の横軸は許容含有量基準値であり、縦軸は土壌中濃度でありそれぞれ対数軸で示している。図の直線の上側ではリスク値が 1 を超えることを示す。図より許容土壌含有量基準を超えた重金属は表層土壌の鉛の一地点のみである。スズは基準値が厳しいが土壌中濃度が小さいため大きなリスクとはなっていない。銅は基準が緩いため土壌中濃度が大きくても大きなリスクとなっていない。このように許容できる土壌中含有量が異なる重金属を比較するためリスク評価指標を用いて解析を行う。

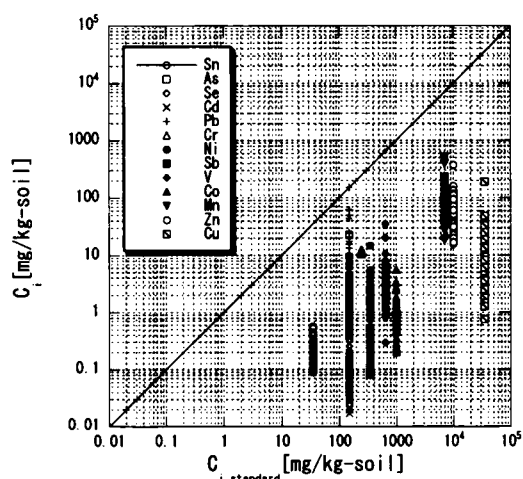


図6-1-1 許容含有量基準と  
土壌中濃度[surface]

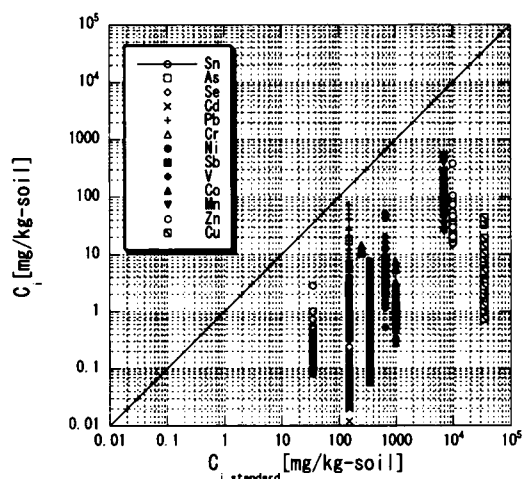


図6-1-2 許容含有量基準と  
土壌中濃度[official]

表 6-11 にリスク値の概要を示す。また、表層土壌と公定法の表層部分の土壌（深さ 0～5cm）に相当する土壌のリスクの平均値および最大値を図 6-2-1 と図 6-2-2 に示す。

表6-11 土壌中重金属の直接摂取によるリスク

	risk[-]					
	surface			official[0-5.0cm]		
	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値
V	6.3E-03	4.6E-04	5.4E-02	9.8E-03	1.7E-03	7.9E-02
Cr	2.8E-03	0.0E+00	5.1E-02	9.2E-03	0.0E+00	5.8E-02
Mn	1.6E-02	0.0E+00	7.4E-02	2.3E-02	3.6E-03	7.5E-02
Co	1.1E-03	0.0E+00	5.6E-03	1.7E-03	3.4E-04	7.4E-03
Ni	5.0E-03	0.0E+00	4.2E-02	6.0E-03	0.0E+00	2.2E-02
Cu	3.0E-04	2.2E-05	5.4E-03	2.0E-04	2.1E-05	1.3E-03
Zn	5.2E-03	0.0E+00	3.7E-02	3.5E-03	0.0E+00	3.8E-02
As	7.2E-03	0.0E+00	1.5E-01	8.1E-03	0.0E+00	1.2E-01
Se	2.1E-03	0.0E+00	2.7E-02	4.8E-03	0.0E+00	2.4E-02
Cd	5.5E-04	0.0E+00	3.1E-03	5.2E-04	8.0E-05	3.5E-03
Sn	5.9E-03	0.0E+00	1.6E-02	7.3E-03	2.3E-03	8.2E-02
Sb	5.5E-04	0.0E+00	1.5E-03	4.0E-04	1.6E-04	2.4E-03
Pb	6.8E-02	0.0E+00	1.0E+00	6.5E-02	8.1E-03	4.9E-01

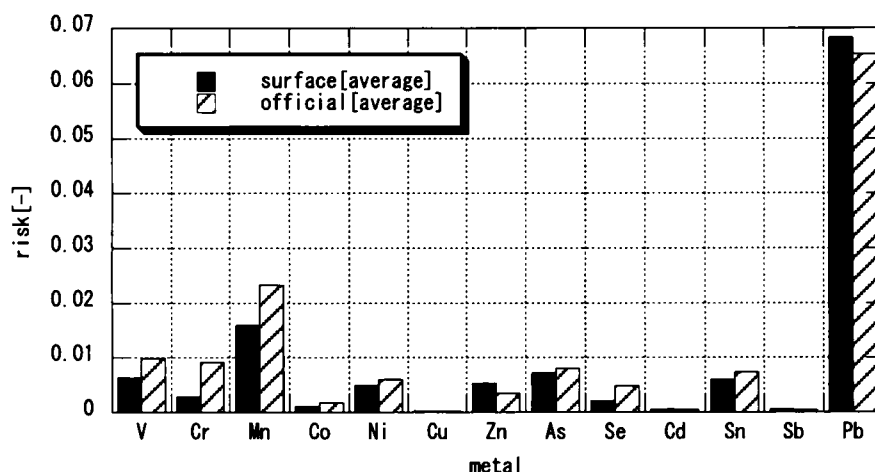


図6-2-1 各重金属のリスク平均値

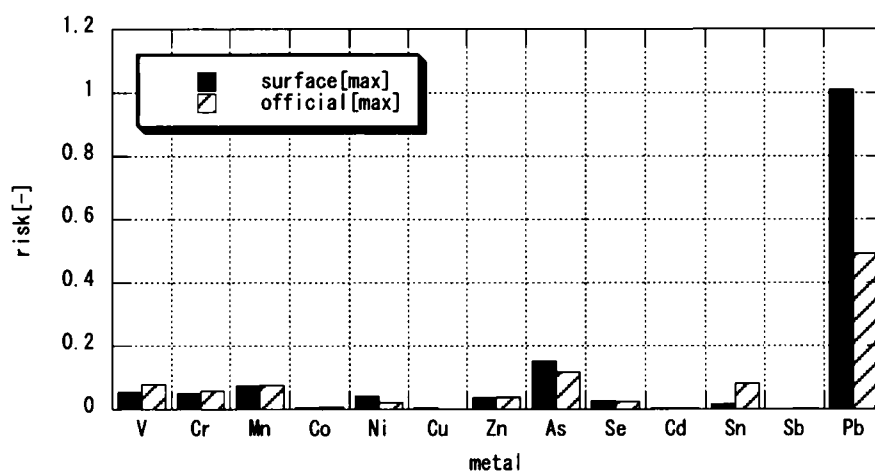


図6-2-2 各重金属のリスク最大値

表 6-11 および図 6-2-1, 2 より、鉛について表層土壌のリスクの最大値が 1.0 (有効数字 3 桁で示すと 1.01) となっており、許容土壌含有量基準を超過した地点が存在した。その他の重金属についてはリスク値が 1 を超えた地点は存在しなかった。表層土壌の最大値で比較した結果、重金属類はリスクの大きい順に鉛>砒素>マンガン>バナジウム>クロム>ニッケル>亜鉛>セレン>スズ>コバルト>銅>カドミウム>アンチモンの順となった。表層土壌の平均値で比較した結果、重金属類はリスクの大きい順に鉛>マンガン>砒素>バナジウム>スズ>亜鉛>ニッケル>クロム>セレン>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅の順となった。土壌汚染対策法で含有量基準の定められた重金属では最大値と平均値でいずれも鉛>砒素>クロム>セレン>カドミウムの順になっている。本研究で許容土壌含有量基準を追加した重金属では、マンガン、バナジウムなどでリスクが大きく、コバルト、銅、アンチモンなどでリスクが小さいという傾向が見られた。

上下層の算術平均値を公定法に換算した土壌 (official[0-5.0cm]) としてリスクを算出した。最大値で比較した結果、重金属類はリスクの大きい順に鉛>砒素>スズ>バナジウム>マンガン>クロム>亜鉛>セ



レン>ニッケル>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅の順となった。平均値で比較した結果、重金属類はリスクの大きい順に鉛>マンガン>バナジウム>クロム>砒素>スズ>ニッケル>セレン>亜鉛>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅の順となった。表層土壌と比較して最大値ではスズのリスクの大きい地点が存在しており、平均値ではクロムのリスクがやや大きいという結果が見られた。

#### 6.4.3 土壌の直接摂取による重金属類のリスク評価

6.4.2 では各公園土壌の各重金属についてリスク評価指標値を算出したが、実際には各公園についてこれらの重金属が複合曝露されていると考えられる。環境中の有害物質による健康リスクの評価を行うためには、それぞれの物質によるリスクの評価も重要であるが、複数の物質の同時曝露によるリスク評価も必要である。しかし一般環境における複数の物質の曝露による健康リスクの評価はこれまでほとんど行われていない。松本ら[6-8]は大気中の化学物質の複合曝露による発ガンリスクの評価を行っている。松本らは物質間の相互作用は考慮せず、各物質によるリスクの和が全体のリスクであると仮定している。本研究でも同様の仮定をおいた。ある公園における重金属類の複合曝露による合計リスク評価指標を式(6-11)に示す。

$$\begin{aligned} Riskindex &= \sum_i Riskindex_i \\ &= \sum_i \frac{C_{i[mg/kg-soil]}}{C_{i,standard[mg/kg-soil]}} \end{aligned} \quad \{6-11\}$$

ただし、

$$\begin{aligned} C_{i[mg/kg-soil]} &: \text{ある地点での重金属 } i \text{ の土壌中濃度 (1N 塩酸抽出法)} \\ C_{i,standard[mg/kg-soil]} &: \text{重金属 } i \text{ の許容土壌含有量基準} \end{aligned}$$

である。本研究の重金属類の毒性は表 6-2 に示すように多岐にわたるため、各重金属のヒト健康リスクはエンドポイントが異なる。しかし土壌の直接摂取による複数の重金属のヒト健康リスクの大きさを評価することが重要だと考え、式(6-11)による合計リスク評価を行った。

複合曝露による重金属類の合計リスク評価指標値を表 6-12 に示す。土壌汚染対策法で含有量基準の定められた重金属類の合計リスクを risk1、本研究で追加した重金属類の合計リスクを risk2、本研究で対象とした重金属類すべての合計リスクを risk3 とした。表層土壌のリスクについて平均値で比較すると risk1 は 0.081、risk2 は 0.040 であり、土壌汚染対策法指定外の重金属のリスクが土壌汚染対策法指定の重金属のリスクの半分程度存在していることが明らかとなった。公定法に換算した土壌のリスクについて平均値で比較すると risk1 は 0.088、risk2 は 0.052 であり、土壌汚染対策法指定の重金属類のリスクは指定外の重金属類のリスクの 1.7 倍程度である。

最大値で比較する場合、各重金属の最大値の合計ではなく、各重金属を合計した risk1、risk2、risk3 が最大となる地点を合計リスクの最大値とした。したがって risk1+risk2=risk3 とはならない場合もある。表より、表層土壌の最大値では、risk1 が 1.0、risk2 が 0.15 であり、土壌汚染対策法指定の重金属の合計

リスクの最大値は指定外の重金属の合計リスクの最大値の 6.9 倍程度であった。公定法に換算した土壌のリスクの最大値では、risk1 が 0.52、risk2 が 0.19 であり、土壌汚染対策法指定の重金属の合計リスクが指定外の重金属の合計リスクの 2.8 倍程度であった。

図 6-3-1 と図 6-3-2 に各重金属のリスクの累積棒グラフを示す。図 6-3-1 では各重金属のリスクの平均値を示した。各重金属の合計リスクの平均値は表層土壌で 0.12、公定法に換算した土壌で 0.14 であり、表層土壌のほうがリスクの平均値がやや低い。この原因として公定法に換算した土壌ではクロム、マンガンのリスクが大きいことが挙げられる。また、合計リスク値の半分以上が鉛によるリスクという結果が得られた。土壌の直接摂取によるヒト健康リスクを低減させるためには鉛について対策を行うことが有効であると考えられる。土壌汚染対策法指定以外の重金属ではマンガン、バナジウムによるリスクが大きい。マンガンの水質基準値は大きい、土壌中濃度が本研究で対象とした重金属のうちで最も大きいことからリスクが大きくなったと考えられる。バナジウムは作業環境クラスから許容土壌含有量基準値を設定したが、表 6-3 に示すように作業環境の気中許容濃度はクロムの次に低く、鉛と同じ基準値であった。このため含有量が他の重金属と比べてそれほど大きくななくても基準値が低いためリスクが大きくなったと考えられる。法指定の重金属の合計リスクにこれらの法指定以外の重金属の合計リスクを加えることによりリスクは表層土壌で 1.5 倍、公定法に換算した土壌で 1.6 倍になった。

図 6-3-2 より、表層土壌で合計リスク値の最大値が 1.1 という結果が得られた。この地点は鉛によるリスクが 1 を超えた地点である。この地点のその他の重金属によるリスクは鉛と比較すると非常に小さい。公定法に換算した土壌の合計リスクの最大値は 0.61 であり、鉛と砒素のリスクが大きい。この地点は表層土壌で合計リスクの最大値が得られた地点とは別の地点であった。合計リスクの最大値と比較すると表層土壌の合計リスクは公定法に換算した土壌の合計リスクの 1.7 倍という結果が得られた。高濃度の地点では表層土壌のほうがリスクが大きいことと、公定法に換算した土壌（深さ 0～2.5cm と 2.5～5.0cm の算術平均値）よりも、本研究で採取、測定した地表面に積もっている土壌のほうが、土壌の巻き上げや子供の手などに付着して経口摂取する可能性が高いと考えられることから、土壌の直接摂取によるリスクを評価するためには土壌の経口摂取の曝露経路を正確に算定できるような土壌採取方法を用いることが必要であると考えられる。

表6-12 土壌中重金属の直接摂取による合計リスク

	risk[-]					
	surface			official[0-5.0cm]		
	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値
risk1	8.1E-02	0.0E+00	1.0E+00	8.8E-02	1.3E-02	5.2E-01
risk2	4.0E-02	4.8E-04	1.5E-01	5.2E-02	1.2E-02	1.9E-01
risk3	1.2E-01	4.8E-04	1.1E+00	1.4E-01	3.7E-02	6.1E-01

risk1: 土壌汚染対策法に指定された重金属類のリスク  
risk2: 本研究で追加した重金属類のリスク  
risk3: 本研究で対象とした重金属類すべてのリスク

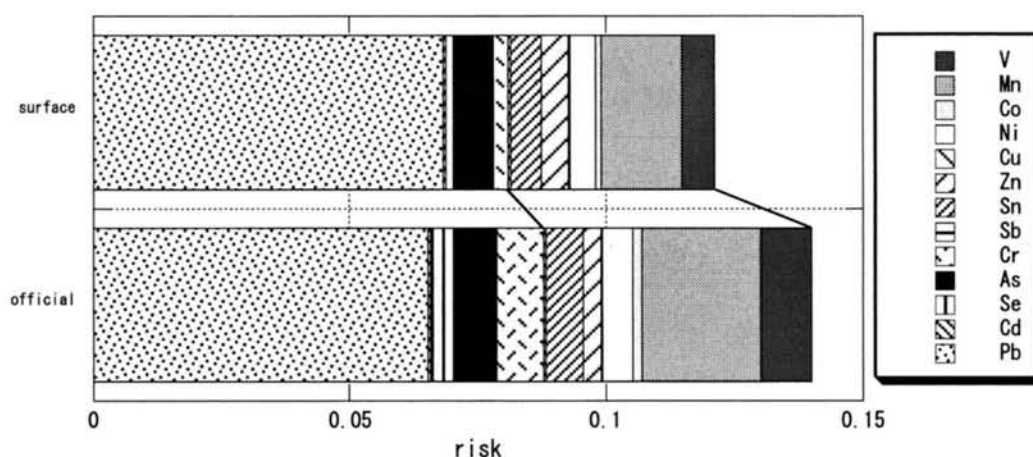


図6-3-1 重金属類の合計リスク（平均値）

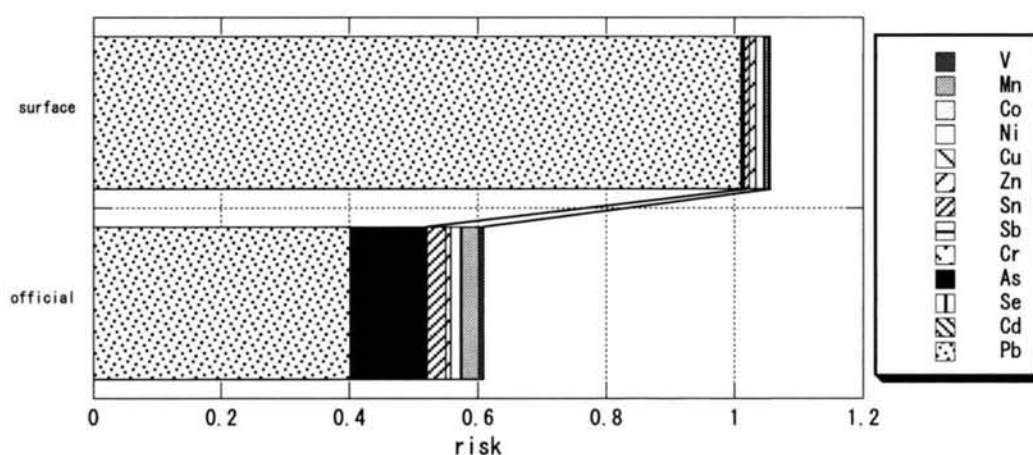


図6-3-2 重金属類の合計リスク（最大値）

## 6.5 考察

本章では PRTR 制度の第一種指定有害物質に指定されている重金属について許容土壌含有量基準を設定した。土壌汚染対策法で土壌含有量基準が設定されている重金属については土壌含有量基準の値をそのまま用いた。飲料水の水質基準が設定されている重金属については、土壌汚染対策法の曝露アセスメントを用いて許容土壌含有量基準を設定した。水質基準がない重金属については作業環境クラスの毒性データから化学品審議会の答申を基に一日許容摂取量を算出し、土壌汚染対策法の曝露アセスメントより許容土壌含有量基準を設定した。本章で設定した重金属の土壌含有量基準は重金属の毒性が多岐にわたるため、ヒト健康リスクのエンドポイントが異なる。土壌汚染対策法の土壌含有量基準においても異なるリスクを対象として含有量基準を設定している。しかし人の健康に何らかの悪影響を与えるというリスクを同等と見なし、各重金属についてリスクを算出することが重要だと考えた。また、土壌の直接摂取による重金属のヒト健康リスクを比較することで、どの重金属のリスクが大きいかを同定することができる。

リスク評価の対象は日本国内における公園の表層部分の土壌である。第三章の土壌汚染調査における試料採取方法のうち表層土壌と、上層土壌と下層土壌の算術平均値の 2 つの土壌についてリスク評価を行った。採取した上下層の土壌中濃度の算術平均値により、土壌汚染対策法で指定された採取方法のうちの表層の部分（深さ 0～5cm）を評価できると考えた。

土壌の直接摂取による重金属のリスクを評価するために、1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と許容土壌含有量基準値の比をリスク評価指標とした。ある重金属についてある地点でリスク評価指標の値が 1 を超えている場合、土壌の直接摂取により、その重金属の曝露量がヒトの許容摂取量を超えることを示す。1N 塩酸抽出法による土壌中濃度の定量限界値より、多くの重金属で許容含有量基準の 1% 程度まで定量可能であった。しかしクロム（4.1%）は定量限界値が大きい。クロム、セレン、砒素、ニッケルなどは定量限界以下の地点が多く見られたことから、定量限界以下の地点の少ない重金属のリスクと比較する場合、定量限界以下の地点について定量限界値の 1/2 などの値を用いると、定量限界の値によりリスクの大小が評価される可能性がある。このため定量限界以下の値についてはリスクを 0 として解析した。本研究の 1N 塩酸抽出法によるクロムの定量限界値は大きい。この原因として辻らの研究[6-9]より ICP/MS による測定で塩酸抽出溶液の C10（質量数 53）が質量数 53 の Cr に重なり、ブランクのサンプルで高濃度に検出されたと考察している。

各重金属についてリスク評価指標値を計算した。表層土壌の鉛についてリスク評価指標値が 1 を超える地点が 1 地点存在した。非汚染地域と思われる公園土壌についても、高濃度に鉛が含有している地点では土壌の直接摂取による鉛の曝露量が許容摂取量を超えることが明らかとなった。表層土壌の平均値で比較した結果、重金属類はリスクの大きい順に鉛>マンガン>砒素>バナジウム>スズ>亜鉛>ニッケル>クロム>セレン>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅の順となった。土壌汚染対策法で含有量基準の定められた重金属は鉛>砒素>クロム>セレン>カドミウムの順になっている。本研究で許容含有量基準を追加した重金属では、マンガン、バナジウムなどでリスクが大きく、コバルト、銅、アンチモンなどでリスクが小さいという傾向が見られた。

土壌の直接摂取による重金属のリスクを評価した結果、鉛が平均値で比較しても最大値で比較しても他の重金属よりリスクが大きいという結果が得られた。鉛は過去に日本で使用されていた有鉛ガソリンによる大気経由の土壌汚染が現在も蓄積している可能性がある。第三章における PRTR 制度に登録された事業所からの大気排出の推定沈着量と土壌中濃度から、現在でも人間活動による鉛の排出、蓄積は他の重金属と比較して大きいと考えられる。また、公園の遊具の塗装剤などに含まれており、なめるとわずかに甘いことから子供への健康影響が大きいと考えられる。このため、土壌の直接摂取による重金属類のリスクを低減させるためには鉛について重点的に対策を行うことが効果的であると考えられる。

土壌汚染対策法指定外の重金属についてもリスク評価を行った結果、リスクの大きい元素としてバナジウム、マンガンなどが挙げられた。マンガンの水質基準値は大きい、土壌中濃度が本研究で対象とした重金属のうちで最も大きいことからリスクが大きくなったと考えられる。バナジウムは作業環境クラスから含有量基準値を設定したが、作業環境の気中許容濃度はクロムの次に低く、鉛と同じ基準値であった。このため

含有量が他の重金属と比べてそれほど大きくなくても基準値が低いためリスクが大きくなったと考えられる。リスクの小さい重金属としてはコバルト、銅、アンチモンなどが挙げられた。コバルト、銅は設定した含有量基準値が他の重金属と比較して大きいと考えられる。特に銅は人にとって必須の元素であるため、水道水質基準などは大きく設定されている。しかし農用地土壌汚染防止法の対象物質として挙げられているように植物への影響が懸念される。

土壌汚染対策法指定の重金属類と指定外の重金属類について含有量基準値は差が見られ、指定外の重金属はスズを除いて含有量基準の値が大きい。しかし土壌中濃度の値も大きいため、指定外の重金属類と指定の重金属類のリスクの値に大きな差は見られなかった。このことから土壌汚染対策法に指定されていない重金属についても土壌の直接摂取によるリスクが存在すると考えられる。土壌の直接摂取による重金属類のリスクを正確に把握しヒト健康リスクを管理するためにはこれら様々な重金属について土壌汚染調査、曝露解析などを進めていく必要がある。

## 6.6 まとめ

本章で得られた主要な結論を以下に要約する。

- (1) 土壌汚染対策法の土壌含有量基準の設定手法と PRTR 制度の第一種および第二種指定有害化学物質の設定手法から重金属 14 種類について土壌含有量基準を設定した。本研究で設定した土壌含有量基準は大きい順に銅>亜鉛>マンガン>コバルト>バナジウム>ニッケル=アンチモン>クロム>砒素=セレン=カドミウム=鉛>スズ>水銀となった。土壌汚染対策法で土壌含有量基準が設定されていない重金属の土壌含有量基準値は大きい順に銅>亜鉛>マンガン>コバルト>バナジウム>ニッケル=アンチモン>スズとなった。
- (2) 土壌の直接摂取による重金属のリスクを評価するため、リスク評価指標を設定した。リスク評価指標はある重金属について 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と土壌含有量基準の比で表した。日本国内の公園土壌についてリスク評価した結果、鉛のリスク評価指標値が 1 を超える地点が 1 地点存在した。非汚染地域と思われる公園土壌についても、高濃度に鉛が含有している地点では土壌の直接摂取による鉛の曝露量が許容摂取量を超えることが明らかとなった。
- (3) 土壌の直接摂取による重金属のリスクを比較した。表層土壌のリスクの平均値は大きい順に鉛>マンガン>砒素>バナジウム>スズ>亜鉛>ニッケル>クロム>セレン>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅となった。公定法に換算した土壌のリスクの平均値は大きい順に鉛>マンガン>バナジウム>クロム>砒素>スズ>ニッケル>セレン>亜鉛>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅となった。リスクの大きい重金属として鉛、マンガン、バナジウムなどがあり、リスクの小さい重金属としてカドミウム、アンチモン、銅などが挙げられた。土壌汚染対策法で指定されている重金属についてはリスクの大きい順に鉛>砒素=クロム>セレン>カドミウムという順になった。

#### 参考文献

- [6-1] 中央環境審議会，土壤汚染に係る技術的事項について（答申），2002
- [6-2] John Tmsley, 山崎昶訳，元素の百科事典，丸善，2003
- [6-3] 環境省，第一種指定化学物質総括表，  
URL ([http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/target\\_chemi/01.html](http://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/target_chemi/01.html))
- [6-4] 環境省，PRTR 法指定化学物質データ検索，  
URL (<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/db/db.php3>)
- [6-5] 化学品審議会，特定化学物質の環境への排出量の把握等及び改善の促進に関する法律に基づく第一種指定化学物質及び第二種指定化学物質の指定について（答申），2000
- [6-6] 環境省，土壤汚染対策法施行規則条文，2002
- [6-7] 世古学，名古屋市南部地区における表層土壤の重金属汚染と健康リスクの評価，大同工業大学大学院修士論文，2004
- [6-8] 松本理，丸山若重，平野靖史郎，青木康展，松本幸雄，中杉修身，大気中の化学物質の複合曝露による発がんリスクの評価，日本リスク研究学会研究論文，Vol. 15, No. 1, pp. 55-67, 2004
- [6-9] 辻貴史，土壤の経口摂取による健康リスク評価のための重金属抽出方法の比較，京都大学地球工学科特別研究，2003

## 第七章 結論

### 7.1 結論

本研究では土壌の直接摂取によるリスクを正確に評価するための調査・測定手法を確立し、健康リスク評価の枠組みを構築することを目的とした。特に廃棄物埋立や汚染物質の漏洩がない非汚染地域として公園を対象として日本国内における広域調査を行った。

以下に各章における成果をまとめる。

#### 第一章

本研究の背景となる社会的・科学的情勢を確認し、本研究の目的を設定した。

#### 第二章

土壌環境管理の従来の枠組みをもとに、現在行われている土壌の直接摂取によるヒト健康リスク評価の枠組みに潜在する問題点を明らかにし、解決すべき課題を設定した。

#### 第三章

日本国内の一般市街地の土壌汚染概況を広域調査し、土壌重金属汚染の現状を把握するとともに大気経由の人為的な汚染の影響を評価した。

- (1) 市街地公園における土壌汚染調査を行い、土壌汚染対策法で指定されている重金属類および PRTR 制度で第一種指定化学物質に指定された 13 種類の重金属等の土壌中濃度分布を得た。
- (2) 抽出方法の違いによる土壌中濃度分布の結果より、ほとんどの重金属類について硝酸抽出による土壌中濃度が最も大きく、次いで 1N 塩酸抽出法、0.1N 塩酸抽出法の順となった。土壌汚染対策法で定められている 1N 塩酸抽出法は全量分析に近い硝酸抽出法と比較してほとんどの重金属類で 10%程度抽出しており、0.1N 塩酸抽出法と比較して強い抽出力を持つと考えられた。
- (3) 地表面から深さ 5cm までの地層を上下二層に分割して重金属濃度を測定した。砒素は上下層で明らかな差は見られず、バックグラウンドによる影響が大きいと考えられた。カドミウムは上層あるいは下層に高濃度に蓄積する地点が存在した。鉛は高濃度地点で下層より上層のほうが高濃度であるという傾向が示された。土壌を鉛直方向に分割採取する本手法は自然的原因による含有や大気経由の土壌表層への蓄積といった土壌汚染の原因解明に有効な手法となりうると考えられる。
- (4) 土壌の主要元素（炭素、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄）と重金属類の関連性を解析した。酸素・ケイ素と負の相関を持つ元素としてクロム、セレン、カドミウムが挙げられる。クロムはマグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄と正の相関を持つ。セレンはマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、鉄と正の相関

を持つ。カドミウムはマンガンと正の相関を持つ。マグネシウム・カリウム・カルシウム・マンガン・鉄などの主要元素の土壤中の存在形態（酸化物、硫化物、有機物態など）は推定できないが、これらの土壤中主要金属類がクロム、セレン、カドミウムの蓄積に関与していると考えられる。砒素はマグネシウムと正の相関を持つが土壌での蓄積に土壌中主要金属の影響は弱いと考えられる。鉛はいずれの主要元素とも正の相関を持たないことから、鉛の蓄積に特定の主要元素の影響は見られなかった。

- (5) PRTR 法による事業所から大気への重金属類の排出量データとアメダス気象データを、産業総合研究所の ADMER(曝露・リスク評価大気拡散モデル)に入力することにより 2001 年における日本全国の事業所から大気排出された重金属類の年間平均沈着量を求めた。事業所などが市街地近郊や臨海地区に多く存在していることから、年間平均沈着量は都市部で高く事業所が周辺に存在しない新潟県、山形県、秋田県などの農村部では低いという推定結果が得られた。
- (6) 事業所から排出された重金属の大気中濃度の推定結果をニッケル、砒素、マンガン、クロムについて検証した。大気中濃度推定結果と一般環境のモニタリング結果とを比較するとクロムで 3.2%、砒素で 3.9%、ニッケルで 1.1%、マンガンを 0.94%であり、重金属による大気汚染のうち事業所からの排出によるものは全体の 0.94~3.9%程度であることが明らかとなった。
- (7) 2001 年の 1 年間の事業所から大気排出された重金属類の公園土壌中重金属濃度への増加寄与量を算定した。PRTR 制度に登録された事業所が大気に排出した重金属類の沈着による土壌中濃度の推定増加量は 1N 塩酸抽出法、硝酸抽出法による土壌中濃度実測値の  $1.1 \times 10^{-3}\%$  から  $6.5 \times 10^{-9}\%$  程度と非常に小さいという結論が得られた。1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、鉛 ( $1.5 \times 10^{-3}\%$ )、アンチモン ( $8.2 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $4.4 \times 10^{-4}\%$ )、ニッケル ( $2.6 \times 10^{-4}\%$ ) などが重金属類の中では土壌中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。硝酸抽出法による土壌中濃度と推定沈着量を 50 パーセンタイル値で比較した結果、アンチモン ( $1.1 \times 10^{-3}\%$ )、鉛 ( $3.7 \times 10^{-4}\%$ )、カドミウム ( $5.9 \times 10^{-5}\%$ )、ニッケル ( $3.2 \times 10^{-5}\%$ )、クロム ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、亜鉛 ( $2.1 \times 10^{-5}\%$ )、などが重金属類の中では土壌中濃度に対する沈着の寄与が比較的大きいという結果になった。PRTR 制度の事業所等の重金属の大気排出は大気中濃度の 0.94~3.9%であり、事業所等の重金属の大気への排出による公園土壌へのフォールアウトの影響は、PRTR 制度の過小評価を除いたとしても非常に小さいことが明らかとなった。

#### 第四章

土壌汚染調査の試料採取地点の配置について、地球統計学的手法を用いて場の不確定性を考慮し、最適なサンプリング地点を選択する手法を提示した。また同手法を適用する際に事前情報を利用することの有効性と多段階サンプリングの有効性を検討した。



- (1) ある地点の濃度が高そうだというあいまいな事前情報は存在するが、濃度の分析値などの確実な情報は存在しない状況下で最適サンプリング地点配置を探索した結果、あいまい情報がない状況下で選定した配置案より優れた配置結果が得られた。このことからあいまいな事前情報を利用することおよびその利用手法の有効性が示された。
- (2) 観測濃度データが無い段階においてあいまいな事前情報を用いることにより優れた配置案を得ることができた。多段階のサンプリング計画戦略に基づいて土壤汚染調査を行うことにより、領域の有害物質濃度分布を正確に推定できることを示した。このことから、多段階サンプリングの有効性が示された。

## 第五章

土壤粒子の直接摂取経路の特性による曝露経路を明らかにすることを目的とした。経口摂取により土壤粒子が消化器系に到達した場合に胃腸管内において重金属類がどの程度溶解して吸収されるかを bioavailability 試験により明らかにした。また、現在の公定法である 1N 塩酸抽出法の有効性を検証した。

- (1) 公園土壤について、土壤中重金属のヒト消化器系における溶出量を生理学に基づいた人工胃液による抽出法 (PBET 法) により把握した。重金属類の PBET 法による土壤中濃度の 50 パーセンタイル値は大きい順にマンガン>亜鉛>鉛>銅>バナジウム>コバルト>カドミウムの順となった。95 パーセンタイル値はマンガン>亜鉛>鉛>銅>ニッケル>バナジウム>セレン>コバルト>カドミウムの順となった。
- (2) 1N 塩酸抽出法の有効性を検証するため、PBET 法と 1N 塩酸抽出法を比較した。1N 塩酸抽出法は、カドミウムではヒトの消化器系の溶出過程に近い結果が得られた。砒素については 1N 塩酸抽出法で測定可能であったが PBET 抽出法において定量限界以下の値が多かったことから体内で溶出されにくい性質を持ち、1N 塩酸抽出法では過大評価になると考えられる。鉛は 1N 塩酸抽出法で PBET 抽出法の 1.9 倍の濃度が抽出されていることからより安全側に立った抽出方法であるといえる。
- (3) 土壤全量に対する溶出割合を把握するため、PBET 法と 1N 塩酸抽出法を比較した。PBET 法と硝酸抽出法の濃度分布は多くの重金属類について相関が低いことが明らかとなった。濃度比 (PBET 法による濃度/硝酸抽出法による濃度) により土壤中全量に対する易溶態の割合を比較した結果、マンガン (最小値 1.5%~最大値 100%)、コバルト (最小値 1.4%~最大値 27%)、鉛 (最小値 4.2%~最大値 100%) 程度であり、銅 (中央値 15%~最大値 99%)、カドミウム (中央値 23%~最大値 100%) 程度であった。これらの土壤中重金属はほぼ全量がヒトへのリスクとなり得る地点が存在した。

## 第六章

土壤汚染対策法によるヒト健康リスク評価手法と、我々が生活する市街地の土壤汚染調査結果を基にして

土壌の直接摂取による日本人の健康リスクを評価した。

- (1) 土壌汚染対策法の土壌含有量基準の設定手法と PRTR 制度の第一種および第二種指定有害化学物質の設定手法から重金属 14 種類について土壌含有量基準を設定した。本研究で設定した土壌含有量基準は大きい順に銅>亜鉛>マンガン>コバルト>バナジウム>ニッケル=アンチモン>クロム>砒素=セレン=カドミウム=鉛>スズ>水銀となった。土壌汚染対策法で土壌含有量基準が設定されていない重金属の土壌含有量基準値は大きい順に銅>亜鉛>マンガン>コバルト>バナジウム>ニッケル=アンチモン>スズとなった。
- (2) 土壌の直接摂取による重金属のリスクを評価するため、リスク評価指標を設定した。リスク評価指標はある重金属について 1N 塩酸抽出法による土壌中濃度と土壌含有量基準の比で表した。日本国内の公園土壌についてリスク評価した結果、鉛のリスク評価指標値が 1 を超える地点が 1 地点存在した。非汚染地域と思われる公園土壌についても、高濃度に鉛が含有している地点では土壌の直接摂取による鉛の曝露量が許容摂取量を超えることが明らかとなった。
- (3) 土壌の直接摂取による重金属のリスクを比較した。表層土壌のリスクの平均値は大きい順に鉛>マンガン>砒素>バナジウム>スズ>亜鉛>ニッケル>クロム>セレン>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅となった。公定法に換算した土壌のリスクの平均値は大きい順に鉛>マンガン>バナジウム>クロム>砒素>スズ>ニッケル>セレン>亜鉛>コバルト>カドミウム>アンチモン>銅となった。リスクの大きい重金属として鉛、マンガン、バナジウムなどがあり、リスクの小さい重金属としてカドミウム、アンチモン、銅などが挙げられた。土壌汚染対策法で指定されている重金属についてはリスクの大きい順に鉛>砒素=クロム>セレン>カドミウムという順になった。

土壌の直接摂取によるリスクを正確に評価するための調査・測定手法の確立と健康リスク評価の枠組みを構築することを目的として以上の結果が得られた。現在基準の設定されている重金属だけでなくヒトへの健康影響の恐れのある重金属についても土壌の直接摂取によるリスクを評価した。曝露集団は毒性に応じて子供の期間のみあるいは生涯の期間を設定した。基準の設定されていない毒性の小さな一日許容摂取量が高い重金属についても土壌中含有量が大きいとリスクが大きくなることを示した。このように異なる曝露集団や毒性を持つ化学物質について危険性の大小を定量的に評価することができるのがリスク評価の特徴である。しかし土壌の直接摂取によるリスクに関する研究は始まったばかりであり、土壌中重金属の環境中動態や人への曝露アセスメントの知見が十分に得られているとは言い難い。重金属がどのような経路で土壌に入り蓄積されているのか、人へ直接摂取される土壌粒子の粒度分布と含有量の関連などについては本研究で明らかにすることはできなかった。本研究のリスク評価と各分野における化学物質の環境中動態、曝露評価、体内動態に関する研究の進展に伴い土壌の直接摂取によるリスク評価の精度が高まると考えられる。そして実際にヒト健康リスクが顕在化する前に予測することが可能になると考えられる。

## 7.2 今後の課題

市街地土壌汚染の調査と浄化・修復の管理体系として土壌汚染対策法が施行されて 2 年目を迎えようとしている。土壌汚染対策法に関して様々な研究が行われているが、非汚染土壌の重金属汚染を調査してきた本研究から土壌管理体系の方向性について述べる。

非汚染地域の土壌中重金属濃度は低く、公園土壌の直接摂取による重金属のヒト健康リスクは早急に対策をしなければならないものではないが、鉛で土壌含有量基準を超える地点が存在した。鉛のリスクは他の重金属と比べて大きく、重金属全体のリスクの半分近くを占めている。鉛は主に子供の健康に影響を与えるが、土壌汚染対策法の曝露アセスメントでは曝露期間を生涯として設定しているため、リスクを過小評価している可能性がある。含有量基準設定の曝露アセスメントは水道水質基準を基にしており、鉛の曝露期間は生涯で設定されている。WHO のガイドライン値設定では子供の期間を対象としていることから、鉛についてより厳しい基準が必要であると考えられる。

土壌汚染を未然に防止するためには、PRTR 制度と連携を取ることが望ましい。PRTR 制度では有害物質を一定量以上取り扱う施設について、大気・公共水域への排出の他に事業所内の土壌への排出量の届出を義務づけている。土壌への排出量は実測値ではなく計算値であり、土地のどのあたりに排出したかの記録は事業者によって異なる。これらの情報は本研究で扱ってきた「このあたりの濃度が高そうだ」というあいまいな事前情報そのものであり、本研究の手法を用いて利用することができる。従来では土壌汚染調査の事前に得られる情報は土地毎に異なり、その利用手法の構築は困難であったが、PRTR 制度から得られる土地に関する事前情報を利用することにより土壌汚染調査を効率的に行うことが可能になると考えられる。

また、土壌の浄化・修復を前提とした土地利用が考えられる。PRTR 制度で土地面積あたりの土壌への排出量が多い土地などは、あらかじめ土壌排出を行う区域を決めておくことで有害物質使用特定施設の廃止後における調査・修復の負担を減らすことができる。特に地下水汚染のおそれがある場合にはあらかじめ遮水・遮断工により封じ込めておくことにより土壌汚染調査以前の地下水汚染を防止でき、封じ込め措置を調査後に行うよりリスク・コスト共に軽減できると思われる。

本研究では PRTR 制度に登録された事業所の土壌汚染対策法による土壌汚染調査結果を入手することはできなかった。土壌汚染対策法による土壌汚染調査において現在入手できるのは基準を超える地点が存在して指定区域に指定された土地のみであり、指定区域台帳においても基準以下の地点の濃度は記載されていない。これらの情報を利用することにより市街地の土壌汚染の現状がより明らかになると考えられる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり御指導いただきました森澤眞輔教授・米田稔助教授に深く感謝の意を表します。森澤先生には研究におけるリスクの概念について助言をいただきました。米田先生には研究全般について御指導いただきました。実験データの解析では適宜有益な示唆をいただき、微小な変化しか現れないデータから現実には起きている現象を考察する姿勢を学ばせていただきました。数値計算ではプログラムの作成から結果の解析に至るまで指導していただき、情報をより効率的に利用する手法を教えてくださいました。これら研究全般にわたり初歩的な質問から親切丁寧にお答えいただきました。なかなか進歩しない同じような質問を何度もしてしまったのではないかと申し訳ない気持ちになります。中山亜紀助手には模範的な研究生活を示していただき、また実務面でも多くのサポートをしていただきました。

本研究では広範囲の土壤汚染調査を行っており、土壤サンプリング調査なしには成り立たない研究です。土壤サンプリングには多くの方々に協力していただきました。重金属系の先輩である池ノ内智浩さんと谷腰辰也さんにはサンプリングの計画から測定・解析の手法について教えていただきました。まきおさん、野口芳弘君、吉田学君、梶原洋和君と北中陽子さんには忙しい中サンプリングを手伝っていただきました。遠くに行けるという理由で研究室の人を捕まえて公園で土いじりをさせるというのは心苦しいものでしたが、皆さんに楽しく手伝っていただき感謝しております。ありがとうございました。

環境リスク工学研究室の皆様には論文作成だけでなく研究生活で協力していただいたり迷惑をかけたりしてきました。ありがとうございましたとごめんなさいの気持ちでいっぱいです。辻貴史君には同じ土壤汚染を研究する者として実験や測定などを手伝っていただきました。執筆に没頭しているときは他に気を回す余裕がなく、借りた本を借りたままであったり、片づけるべきものを放置したままであったりと研究室の方々にいろいろ迷惑をかけていたと思います。

最後にこれまで九年間の学生生活を何不自由なく送ることができたのは経済的な面でも精神的な面でも支えてくれた両親のおかげです。ここに改めて深く感謝します。

平成十七年

坂内 修

## 発表論文リスト

- 1 O. Bannai, T Tanikoshi, M Yoneda, S Morisawa, The Present Condition of Soil Contamination with Heavy Metals at Parks in Honshu and Kyushu, Journal of Global Environment Engineering, Vol.9, pp.75-88, 2003
- 2 坂内修, 辻貴史, 米田稔, 森澤眞輔, 土壤重金属汚染の測定と土壤の直接摂取による健康リスクの評価, 環境工学研究論文集, Vol.40 pp-659-666, 2003
- 3 坂内修, 谷腰辰也, 辻貴史, 米田稔, 森澤眞輔, 市街地土壤重金属汚染の鉛直濃度分布に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol.41 pp-559-567, 2004
- 4 米田稔, 谷腰辰也, 坂内修, 森澤眞輔, 二層分割法による市街地土壤重金属汚染解析, 環境衛生工学研究, vol. 15, No. 3, pp136-141, 2001
- 5 森澤眞輔, 米田稔, 坂内修, 土壤・地下水汚染のモニタリング手法, 安全工学論文集, Vol.42, No.6, pp375-382. 2003